

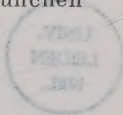
**Bor-funktionelle Diborylamine, Diborylhydrazine
und BN-Heterocyclen**

Kleomenis Barlos

1977

Bor-funktionelle Diborylamine, Diborylhydrazine
und BN-Heterocyclen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt

von

Kleomenis Barlos

aus

Patras

1977



1. Berichterstatter: Prof.Dr.H.Nöth

2. Berichterstatter: Prof.Dr.W.Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 12. 1977

Die folgenden Artikel sind in der Zeit vom 1. bis 31. März 1937 in der Zeitung "Die Arbeiter-Zeitung" erschienen. Sie sind in der Reihenfolge, in der sie erschienen sind, angeordnet.

Die Arbeiter-Zeitung, 1. März 1937

Meinen Eltern

Meine Eltern, ich danke euch sehr für die Liebe und Fürsorge, die ich von euch empfangen habe. Ich hoffe, dass ich euch bald wieder sehen werde.

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1974
bis November 1977 im Institut für Anorganische Chemie der
Universität München unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Meinem Lehrer danke ich für sein Interesse, für wertvolle
Anregungen und Diskussionen und seine Unterstützung bei
der Anfertigung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Silylaminoborane	3
2.1	Einleitung	3
2.2	Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	5
2.2.1	Abbau von Nonamethylcyclotrisilazan (<u>1a</u>) mit Dimethyl- borbromid (<u>2a</u>)	5
2.2.2	Abbau von Nonamethylcyclotrisilazan mit Boranen	9
2.2.3	Abbau von symmetrischen Disilazanen mit Halogeno- boranen	10
2.2.4	NMR-Untersuchungen	12
2.2.5	Beeinflussung der B-N- π -Bindung durch Halogensubstitu- tion an der Silylgruppe bei Silylaminoboranen	14
2.2.6	Beeinflussung der π -Elektronendichte mit steigender B-Halogensubstitution bei Silylaminoboranen	15
2.2.7	Dimethylborylmethylamino(trimethylsilylmethylamino)- dimethylsilan (<u>24a</u>)	17
3	Bor-funktionelle Diborylamine	21
3.1	Einleitung	21
3.2	Darstellung von Bis(brommethylboryl)trimethylsilylamin Reaktionen von Nonamethyltrisilylamin <u>8b</u> mit Bortri- halogeniden	23
3.3	Derivate von Bis(brommethylboryl)-trimethylsilylamin (<u>9b</u>) Symmetrische Diborylamine des Typs $(XBMe)_2NSiMe_3$	26
3.4	Asymmetrische Diborylamine $XBMe-N(SiMe_3)-BMeY$	27
3.5	Reaktionen von Diborylaminen mit CH_3S -B-Gruppen	30
3.6	Dreifach substituierte Diborylamine	31
3.7	Darstellung von Bis(brommethylboryl)-methylamin <u>34b</u> ...	34
3.8	Thermisches Verhalten der B-funktionellen Diborylamine	36
3.9	NMR-Spektroskopische Untersuchungen	37
3.9.1	1H -NMR-Untersuchungen	37
	Rotationsbarrieren	37
3.9.2	^{11}B und ^{14}N -NMR-Untersuchungen ...	43
3.10	Massenspektroskopische Untersuchungen	47

	Seite
4	Diborylhydrazine 49
4.1	Einleitung 49
4.2	B-funktionelle Diborylhydrazine 51
4.2.1	Darstellung über die Silazanspaltung 51
4.2.2	Darstellung aus 1-Thia-3,4-diaza-2,5-borolanen 53
4.3	Thermische Zersetzung von N,N'-Dimethyl-N,N'-bis- (brommethylboryl)hydrazin 57
4.3.1	Diskussion von möglichen Zerfallsmechanismen von Diborylhydrazinen 58
4.3.2	Diskussion der möglicherweise auftretenden Reaktionen bei der Pyrolyse von <u>4c</u> . Entstehung der "Polymere" .. 61
4.4	Spektroskopische Untersuchungen 65
4.4.1	^{11}B und ^{14}N -Spektren 65
4.4.2	^1H -NMR-Spektren 67
4.4.3	Massenspektroskopische Untersuchungen 73
4.4.4	Photoelektronenspektren 74
5	Neue borhaltige Ringsysteme 76
5.1	Einleitung 76
5.2	4-Trimethylsilyl-3,5-dimethyl-1,2-dioxa-4-aza- 3,5-diborolidin (<u>1d</u>) 77
5.3	Heteroborazine und Heterotriazaborolidine 81
5.3.1	Einleitung 81
5.3.2	Silaborazine und Silatriazaborolidine 84
5.3.2.1	Oktamethyl-1,5-disila-3-bora-2,4,6-triaza-cyclohexan 84
5.3.2.2	Heptamethyl-1-sila-3,5-dibora-2,4,6-triaza-cyclo- hexan (<u>5d</u>) 85
5.3.2.3	1,1,2,3,5,6-Hexamethyl-4-trimethylsilyl-1-sila-3,5- dibora-2,4,6-triaza-cyclohexan (<u>16d</u>) 87
5.3.2.4	1-Sila-2,3,5-triaza-4-borolidine 88
5.3.2.5	1-Chlor-pentamethyl-3-sila-1,2,4-triaza-5-boroli- din (<u>28d</u>) 91
5.4	^{11}B -NMR-Daten von Silaborazinen und Silatriaza- borolidinen 92
5.5	Triazaphosphaborolidine und Phosphaborazine 94
5.5.1	2,3,5-Triaza-1-phospha-4-borolidine und 2,3,5-Triaza-1-arsa-4-borolidine 94
5.5.2	2-Phosphaborazine 99

5.6	Reaktionen des P-Chlor-Phosphaborazins <u>47d</u> und Phosphaborolidins <u>34d</u> mit Lewis-Säuren	99
5.7	Spektroskopische Untersuchungen	102
5.7.1	NMR-Daten	102
5.7.1.1	¹ H-NMR-Spektren	102
6	Experimenteller Teil	111
6.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	111
6.2	NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen	111
6.3	Ausgangsverbindungen	112
6.3.1	Im Arbeitskreis standen zur Verfügung	112
6.3.2	Nach Literaturvorschriften wurden erhalten	112
6.4	Beschreibung der Versuche	113
7	Zusammenfassung	
8	Literaturverzeichnis	

Verwendete Abkürzungen:

R, R'	organische Reste
X	funktionelle Reste
Me	Methyl
Et	Äthyl
Bu ⁿ	n-Butyl
Bu ^t	t-Butyl
Ph	Phenyl
s.	siehe
S.	Seite
Abs.	Abschnitt
Lit.	Literatur
t (min, h, d)	Zeit (Minuten, Stunden, Tage)
T	Temperatur
RT	Raumtemperatur
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
Sdp.	Siedepunkt
Sublp.	Sublimationspunkt
subl.	sublimiert
ber.	berechnet
gef.	gefunden
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
δ, Δ	chemische Verschiebung, Änderung der chemischen Verschiebung
PE	Photoelektronen
IE _v	vertikale Ionisierungsenergien
$h_{1/2}$	Halbwertsbreite
m/e	relative Masseneinheiten
ÖPV	Ölpumpenvakuum

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Für die mit Olefinen isoelektronischen Aminoborane ist ein ausgeprägter Doppelbindungscharakter der BN-Bindung zu erwarten¹⁾. Dieser müßte sich in einer gehinderten Rotation um die BN-Bindung²⁾ äußern. Die Höhe der Rotationsbarriere ist, von sterischen Effekten abgesehen, ein Maß für den π -Bindungsanteil. Um sie festzustellen, wurden ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an geeigneten Aminoboranen durchgeführt. Es wurden Werte von 17-24 kcal/Mol für die freie Aktivierungsenthalpie G^* bestimmt²⁾. Danach liegt eine relativ hohe Rotationsbarriere vor, die auf eine starke pp(π)-Wechselwirkung zwischen "freiem Elektronenpaar" am N-Atom und der Elektronenlücke am B-Atom zurückgeführt wird. Demgemäß wurden auch Z/E-Isomere isoliert bzw. angereichert²⁾. Die hohe Ordnung der B-N-Bindung bestätigen IR-^{3,4)}, Struktur⁵⁾ und Dipol-Daten⁶⁾ sowie ¹¹B-⁷⁾, ¹⁴N-⁷⁾ und ³⁵Cl-⁸⁾ NMR-Untersuchungen.

Abb.1 stellt ein stark vereinfachtes Orbitalmodell der BN-Bindung dar. Es zeigt die trigonal-planare Anordnung der Substituenten R

am B- und N-Atom und trägt der Elektronegativitätsdifferenz der beiden Atome Rechnung ($B=2,01$; $N=3,07$)⁹⁾. Diese "Polarisierung" sowie die unterschiedliche Energie der überlappenden Atomorbitale (hoher Koeffizientenbeitrag durch

Abb.1a:

Vereinfachtes
Orbitalmodell
einer BN-Bindung

$N(p_z)$ sind die Hauptunterschiede zwischen B=N- und C=C-Doppelbindung. Ein Charakteristikum der Kohlenstoff-Doppelbindung ist die Fähigkeit,

mit weiteren, benachbarten C=C- oder C=X-Doppelbindungen in "Wechselwirkung" zu treten unter Ausbildung konjugierter π -Systeme oder cyclischer "aromatischer" Verbindungen; Beispiele: Butadien und Benzol.

Während Borazine¹⁰⁻¹²⁾ als BN-Analoga von Benzol und seinen Derivaten intensiv untersucht wurden und die Delokalisierung der N-Elektronenpaare anhand von NMR-¹³⁾ und PE¹⁴⁾-spektroskopischer Untersuchungen sowie theoretischen Studien als gesichert gelten darf, sind BN-Analoga^{15,16)} der Polyene fast unbekannt.

Sehr interessante Effekte beobachtet man in der organischen Chemie ungesättigter Systeme dann, wenn diese an ein "acides" Zentrum gebunden sind. Dabei kann sowohl der Grundzustand energetisch abgesenkt als auch der angeregte Zustand stabilisiert werden. Neben einer thermodynamischen Stabilisierung kann dies zu erhöhter Reaktivität, erstaunlichen Farbeffekten, zur Stabilisierung von Radikalkationen etc. führen. Übertragen auf BN-Systeme müßte die Ankoppelung einer aciden Gruppe - etwa der R₂B-Gruppe - am N-Atom zu einer stärkeren Stabilisierung des bindenden Molekülorbitals führen, als Substitution am B-Atom einer Aminoboran-Einheit. Derartige N-funktionelle Aminoborane werden erst in jüngster Zeit systematisch untersucht - ganz im Gegensatz zu den lange bekannten und ausführlich studierten Aminoboran-Typen X_{3-n}B(NR₂)_n. Als N-funktionelle Gruppen wurden bisher BR₂¹⁷⁻²²⁾, SiR₃²³⁾, SnR₃²⁴⁻²⁶⁾, NR₂²⁷⁾, OR²⁸⁾, PR₂²⁹⁾, AsR₂¹⁶⁾, P(O)R₂^{29,30)}, P(S)R₂³¹⁾ und SO₂R³²⁾ verwendet. Im Falle der Substitution durch eine Silylgruppe spricht man von Silylaminoboranen und durch einen Borylrest von Diborylaminen (Borylaminoboranen).

Die vorliegende Arbeit sollte sich der Untersuchung von B- und Si-substituierten³²⁻³⁴⁾ Silylaminoboranen des Typs X_{2-n}R_nB-NR-SiR₂X, den substituierten Diborylaminen des Typs (XRB)₂NR sowie substituierten Diborylhydrazinen des Typs (XRB-NR)₂ widmen. Diese Verbindungen sollten sich als Modelle für die Untersuchungen der oben skizzierten Fragen eignen, d.h. der Beeinflussung des BN- π -Systems durch

ein weiteres Zentrum mit Elektronenpaar-Akzeptor-Eigenschaft, der möglichen Stabilisierung des Grundzustandes, sowie der Wechselwirkung zwischen BN- π -Systemen.

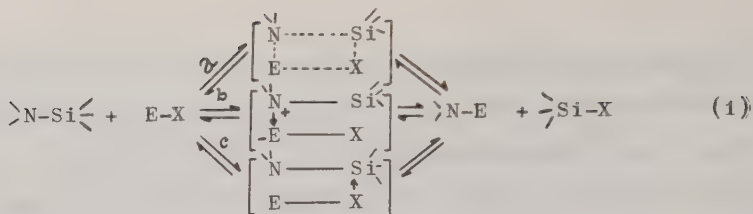
Da bisher fast nur Alkyl- oder Arylderivate bekannt wurden, sollten Methoden zur Darstellung von Derivaten mit labilen Substituenten entwickelt werden ($X = \text{Halogen, OR, SR, NR}_2 \text{ etc.}$), da sich Verbindungen dieser Art hervorragend zum Aufbau von Heterocyclen des Bors eignen müßten und sie den Zugang zu neuen Ringsystemen ermöglichen sollten.

$^1\text{H-}$, $^{11}\text{B-}$ ³⁵⁾, $^{13}\text{C-}$, $^{14}\text{N-NMR-}$, PE- sowie MS-spektroskopische Untersuchungen sollten Aufschluß über Elektronenverteilung und Struktur der neuen Verbindungen geben.

2. Silylaminoborane

2.1 Einleitung

Die ersten Silylaminoborane stellten BURG und KULJAN³⁶⁾ über die Silazanspaltung³⁷⁾ her. Seitdem eroberte sich die Silazanspaltung einen hervorragenden Platz unter den Methoden zur Darstellung von Element-Stickstoff-Verbindungen. SUJISHI und WITZ³⁸⁾ formulierten als ersten Schritt der Si-N-Spaltung durch Borane ein Addukt zwischen der Silylamin-Base und der angreifenden Boran-Säure. Ihr folgt die Silaneliminierung unter Bildung des Aminoborans. Als Alternative wird ein Vier-Zentren-Übergangszustand formuliert (1a). Außerdem ist als erster Schritt der Reaktion der Angriff von X der E-X-Verbindung an dem Si-Atom des Silylamins denkbar (c):



Je nach den elektronischen Gegebenheiten bei den beiden Partnern wird der Mechanismus der Reaktion verschieden sein.*

Welcher der möglichen Wege a1 - c1 eingeschlagen wird und welche Produkte entstehen, hängt außer von den Reaktionspartnern auch von den Reaktionsbedingungen ab. So können z.B. Siliziumhalogenide die SiN-Bindung spalten⁴¹⁾, genauso wie eine Si-Cl-Verbindung die BN-Bindung spalten kann^{39,40)}, falls das Si-Halogenid hinreichend elektrophil ist.

Über die Silazanspaltung bifunktioneller Silylamine (Disilazane) sind Heteroborazine⁴²⁻⁴⁴⁾ zugänglich. Diese können wie auch andere Heterocyclen des Bors^{11,12)} durch Cyclokondensation, Cyclosubstitution oder Insertion dargestellt werden. Dabei kommt der Cyclokondensation als vielseitig variabler Methode besondere Bedeutung zu. WANNAGAT⁴⁵⁻⁴⁷⁾, der die Methoden, die der Synthese anorganischer Ringverbindungen zugrunde liegen, systematisiert hat, bedient sich vorzüglich der Cyclokondensation und erhielt eine Fülle neuer Heterocyclen des Siliziums. Um dieses Verfahren etwa für die Darstellung von Silaborazinen und andere B, Si, P und As⁴⁸⁾ enthaltende Heterocyclen anzuwenden, benötigt man z.B. Si-funktionelle Silylamino-borane vom Typ $\text{X}_n\text{R}_{3-n}\text{Si-NR-BR}'_{2-m}\text{Y}_m$ (X,Y = Hal., OR, NR₂ SR). Diese könnten über die SiN-Spaltung geeigneter Silazane zugäng-

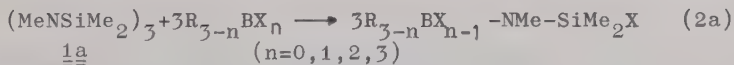
* vgl. etwa die HCl-Eliminierung aus $\text{RNH}_2 + \text{BCl}_3$ bzw. RBCl_2 ¹⁶⁴⁾

lich sein. Obgleich die Silazanspaltung durch Borane schon ausführlich untersucht ist, sind derartige Silylaminoborane aber kaum bekannt oder charakterisiert. Es wird nachstehend gezeigt, daß sie relativ leicht darstellbar sind. Dabei zielten die Untersuchungen aber nicht nur auf die Darstellung neuer Verbindungen ab, sondern wurden insbesondere in Hinblick auf Informationen über die Selektivität der Si-N-Spaltung bei Cyclosilazanen durchgeführt.

2.2 Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

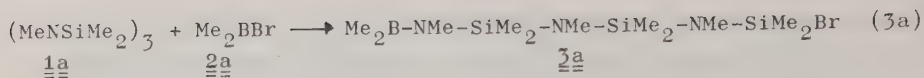
2.2.1 Abbau von Nonamethylcyclotrisilazan (1a) mit Dimethylborbromid (2a)

Durch SiN-Spaltung von Cyclosilazanen mit Borhalogeniden wurden bereits Borazine, Silaborazine und Diborylamine erhalten^{17,43}). Hieraus folgt, daß eine Umsetzung im Sinne von (2a) von Neben- und/oder Folgereaktionen begleitet sein kann und damit in starkem Maße von den Reaktionsbedingungen abhängig sein dürfte. Um die Kondensation nach $\text{>B-X+HN<} \longrightarrow \text{>B-N<} + \text{HX}$ auszu-

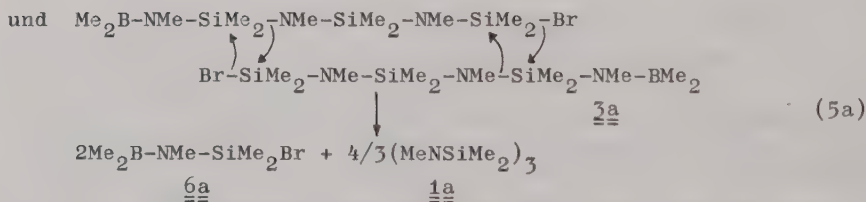
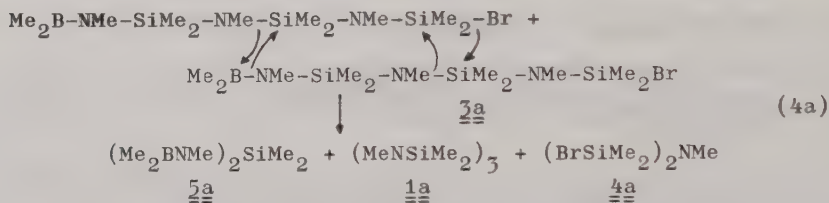


schalten, gingen alle untersuchten Reaktionen vom Nonamethylcyclotrisilazan 1a aus. Die Wahl von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ 2a als Borankomponente wurde aufgrund der zu erwartenden übersichtlichen ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren getroffen.

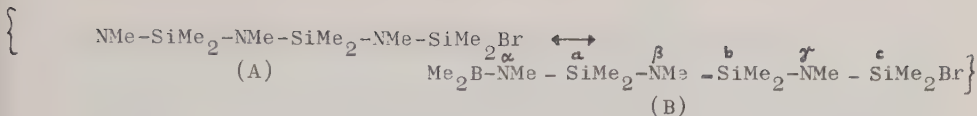
Die eingehende ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Abbaus von 1a mit 2a zeigte, daß bei 2a-Unterschuss nur Ringöffnung nach (3a) erfolgt. Die so entstehende Silylaminoborankette - ein Boryltrisisilazan - 3a ist in verdünnter CH_2Cl_2 -Lösung und bei RT mindestens



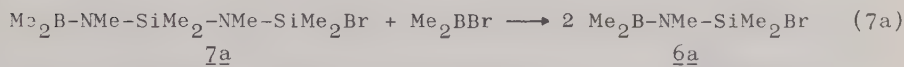
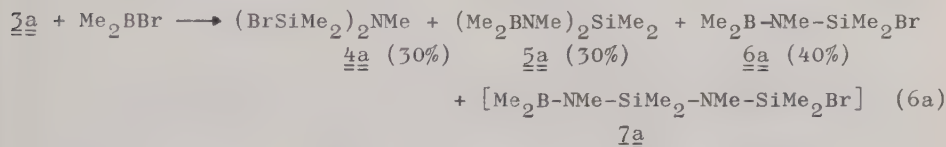
2 Tage lang stabil. Versuche, $\underline{3a}$ zu destillieren, scheiterten an der dabei auftretenden thermischen Zersetzung. ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren der entstandenen Fraktionen zeigen, daß $\underline{3a}$ dabei in die identifizierten Produkte $\underline{1a}$, Bis(bromdimethylsilyl)methylamin ($\underline{4a}$), Bis(dimethylboryl-methylamino)dimethylsilan ($\underline{5a}$) und (Bromdimethylsilyl-)methylamino-dimethylboran ($\underline{6a}$) übergeht. Dies legt folgende Zersetzung nahe:



Offenbar mindert die haloborierende Ringöffnung die Basizität aller N-Atome in $\underline{3a}$ im Vergleich mit $\underline{1a}$ so stark, daß der Angriff von Me_2BBr auf $\underline{1a}$ selektiv erfolgt und $\underline{3a}$ erst bei Zugabe von Me_2BBr über das 1:1 Verhältnis hinaus unter Si-N-Spaltung weiter reagiert. In Hinblick auf die 'Akzeptoreigenschaften' der Me_2B - und BrMe_2Si -Gruppe ist der Basizitätsverlust der N-Atome α und γ einsichtig. Nicht wesentlich beeinflußt aber dennoch merkbar betroffen wird auch das N-Atom β (vgl. die kanonischen Formeln (A) und (B)).

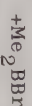
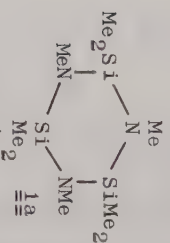


Me₂BBr greift 3a leicht an. Im Molverhältnis 1:1 umgesetzt entstehen 4a, 5a und 6a im Molverhältnis 30:30:40 neben 10% weiteren, NMR-spektroskopisch nicht identifizierbaren Produkten. Aus der Produkt-



palette folgt, daß 3a bevorzugt am N-Atom B angegriffen wird, wobei die SiN-Spaltung zu 4a und 5a mit 60% im Vergleich zu 6a überwiegt. Vermutlich ist die elektronenabziehende Wirkung der Me₂B- stärker als die der BrMe₂Si-Gruppe. So wird in 3a das Si^b- Atom stärker positiviert, was die Reaktion von 3a zu 4a und 5a begünstigt. Das bei der Reaktion (6a) ebenfalls zu erwartende 7a ließ sich jedoch nicht nachweisen. Es reagiert mit Me₂BBr offenbar rasch zu 6a gemäß (7a). Die Umsetzung der nach (6a) entstandenen Produkte mit 1 Mol Me₂BBr führt zu Pentamethyldiborylamin (8a) gemäß Reaktionsschema Aa und dies belegt, daß 5a schneller als 6a reagiert, während für die Umsetzung von 4a mit Me₂BBr zu 6a und Me₂SiBr₂ etwa 2 Tage erforderlich waren. 8a reagiert unter diesen Bedingungen (RT, 2d, Me₂BBr bzw. Me₂SiBr₂-Katalyse) in BMe₃ und Hexamethylborazin (9a). Ersichtlicher-weise muß 6a das bevorzugte Reaktionsprodukt der Umsetzung von 1a mit 2a sein. Zudem erklären die Produkte der 1a/2a-Reaktion auch das überraschende Ergebnis, daß bei der Umsetzung von (Me₂SiNH)₃ mit PhBCl₂ alle möglichen Silaborazine neben (C₆H₅BNH)₃ entstehen ⁴³⁾.

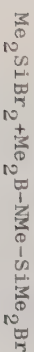
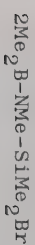
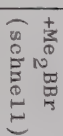
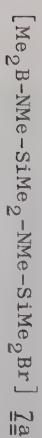
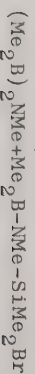
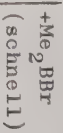
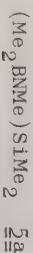
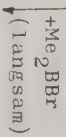
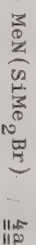
Reaktionschema (Aa)



60%



40%



1
∞
1

2.2.2 Abbau von Nonamethylcyclotrisilazan mit Boranen

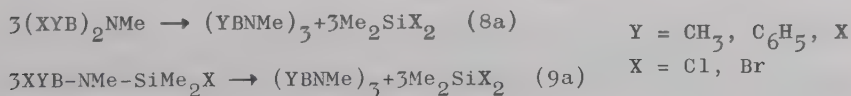
Der Abbau von 1a mit weiteren Boranderivaten (vgl. Tab. 1a) lieferte im Molverhältnis 1:3 eine Reihe reaktiver B,Si-Dihalogen-silylaminoborane, die sich später als wichtige Zwischenprodukte für Heterocyclensynthesen erwiesen (vgl. Kap. 5).

Tab. 1a: Produkte der Spaltung von 1a mit Boranen, Molverhältnis 1:3 in CH_2Cl_2

Boran	Produkt	Ausb. (%)	Nebenprod.
Me_2BBr^*	$\text{Me}_2\text{B-NMe-SiMe}_2\text{Br}$ <u>6a</u>	72	$(\text{MeBNMe})_3$ <u>9a</u>
MeBBr_2	$\text{BrMeB-NMe-SiMe}_2\text{Br}$ <u>10a</u>	49	$(\text{MeBNMe})_3$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr-NMe-SiMe}_2\text{Br}$ <u>11a</u>	37	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNMe})_3$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl-NMe-SiMe}_2\text{Cl}$ <u>12a</u>	57	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNMe})_3$
BCl_3	$\text{Cl}_2\text{B-NMe-SiMe}_2\text{Cl}$ <u>13a</u>	62	$(\text{ClBNMe})_3$
BBr_3	$\text{Br}_2\text{B-NMe-SiMe}_2\text{Br}$ <u>14a</u>	0	$(\text{BrBNMe})_3$

* Molverhältnis 1:3.8

Die erzielten Ausbeuten am Hauptprodukt enthält Tab. 1a. Bei allen Reaktionen fielen Borazine als Nebenprodukte an. Diese resultieren aus dem Zerfall der bei den Reaktionen entstehenden Diborylamine (Reaktionsschema Aa) (8a) und auf den Eigenzerfall der Verbindungen 6a-12a nach (9a). Die nach (8a) bzw. (9a) entstehenden Borazine



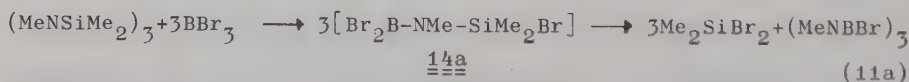
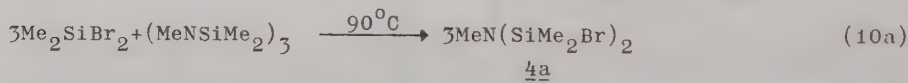
erschweren nur im Falle von 6a und 10a die Abtrennung der Silylaminoborane. Im Falle von BBr_3 dominieren die Reaktionen (8a) und (9a); dementsprechend werden nur Me_2SiBr_2 und $(\text{BrBNMe})_3$ isoliert.

Versuche, 1a mit B(OMe)_3 , $\text{B(NMe}_2)_3$ und B(SMe)_3 bei Temperaturen bis zu 35°C abzubauen, scheiterten. Verminderte Acidität dieser Borane im Vergleich zu den Halogeniden, sowie die größere sterische Belastung des Übergangszustands, werden als verantwortlich angesehen.

Die Reaktionen von 1a mit 10a, $(\text{MeBBR-NMe})_2$, $(\text{MeBClNMe})_2$ und $(\text{BrMeB})_2\text{NSiMe}_3$ werden im Kap. 5 im Zusammenhang mit der Darstellung von BNSi-Heterocyclen diskutiert.

2.2.3 Abbau von symmetrischen Disilazanen mit Halogenoboranen

Im Verlauf des Abbaus von Nonamethylcyclotrisilazan durch Me_2BBR_3 (Reaktionsschema Aa) wird 4a erzeugt, das anschließend zu 6a weiterreagiert. Verbindungen vom Typ 6a müßten auch über die Silazanspaltung von 4a darstellbar sein. 4a erhält man leicht analog zur Darstellung von $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{NMe}^{163}$ nach (10a). Das für diese Reaktion notwendige Me_2SiBr_2 läßt sich problemlos über die Reaktion (11a)



(Ausbeute 71%) sowie den Abbau von Dimethylpolysiloxanen mit BBr_3 nach (12a) gewinnen. 4a reagiert übersichtlich und ohne Nebenreaktionen nach (13a).

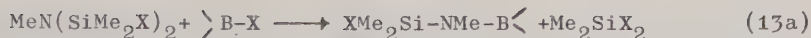


Tabelle 2a faßt die Ergebnisse der Reaktionen nach (13a) zusammen. Danach ist es zweckmäßiger, B,Si-Dihalogensilylaminoborane nach (13a) darzustellen, wie der Ausbeutevergleich der Tabellen (1a) und (2a) lehrt. Erstaunlich ist, daß 14a leicht und in guten Ausbeuten isolierbar ist, nicht aber bei der Reaktion (11a) (Zerfall von 14a beim Destillieren). Die Variationsbreite von Umsetzungen nach (13a) scheint gering und auf die Halogenide beschränkt zu sein. Unter Rückflußbedingungen reagierten die drei Methylthioborane $(\text{MeS})_{3-n}\text{BMe}_n$ nicht mit $\text{MeN}(\text{SiMe}_2\text{SMe})_2$ oder $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$.

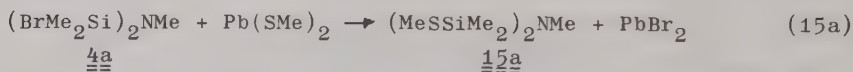
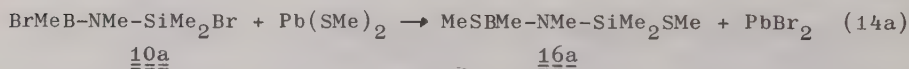
Tab. 2a: Produkte aus Reaktionen von Halogenoboranen mit Disilazanen; Molverhältnis 1:1 in CH_2Cl_2

Silazan	Boran	Produkt	Ausb. (%)
$(\text{BrMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}$ <u>4a</u>	Me_2BBr	$\text{Me}_2\text{B-NMe-SiMe}_2\text{Br}$ <u>6a</u>	88
<u>4a</u>	MeBBr_2	$\text{MeBBr-NMe-SiMe}_2\text{Br}$ <u>10a</u>	74
<u>4a</u>	BBr_3	$\text{Br}_2\text{B-NMe-SiMe}_2\text{Br}$ <u>14a</u>	63
<u>4a</u>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BrB-NMe-SiMe}_2\text{Br}$ <u>11a</u>	58
$(\text{ClMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl-NMe-SiMe}_2\text{Cl}$ <u>12a</u>	85
$(\text{ClMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}$	BCl_3	$\text{Cl}_2\text{B-NMe-SiMe}_2\text{Cl}$ <u>13a</u>	93

Anhand dieser Ergebnisse ist der Befund sehr überraschend, daß $\text{B}(\text{SMe})_3$ unter milden Bedingungen (20°C) in der Lage ist, selektiv und quantitativ Silatriazaborolidine zu spalten (vgl. 5).

Bis(methylthiodimethylsilyl)methylamin (15a) und Methylmethylthio-
boryl(methylthiodimethylsilyl)methylamin (16a)

Mercaptoverbindungen des Bors⁵⁰⁾ sind in vieler Hinsicht interessant. Als wertvolle Ausgangsverbindungen (Labilität der B-S-Bindung, höhere Selektivität) werden sie oft da eingesetzt, wo Borhalogenide nur geringe Ausbeuten liefern⁵¹⁾. So ist ihre Bedeutung für die Darstellung von Aminoboranen ($\text{>B-SR+HN} \rightleftharpoons \text{>B-N} + \text{HSR}$) und Oxyboranen ($\text{>B-SR+HO-} \rightarrow \text{>B-O-} + \text{HSR}$) durchaus mit der von Borhalogeniden vergleichbar. Dies gilt auch für die Synthese bestimmter Organylborane, etwa dem Tris(tert.-butyl)boran⁵²⁾, für die Borhalogenide ungeeignet sind. Unter diesen Aspekten war die Methylthioverbindung 16a von Interesse, deren Synthese zwar nicht nach (13a), wohl aber durch Umsetzung von 10a mit Pb(SMe)_2 gemäß (14a) gelang.



Analog dazu fiel nach (15a) das für die Spaltungsreaktion mit Mercaptoboranen benötigte 15a an (82% Ausbeute).

2.2.4 NMR-Untersuchungen

^1H , ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Untersuchungen an Si-halogenierten Silylaminoboranen ergeben eine Tieffeldverschiebung der Signale im Vergleich zu permethylierten Vergleichsverbindungen (vgl. Tabelle 3a). Da keine gravierende Änderung in der Struktur der Verbindungen durch die Halogen-Substitution zu erwarten ist, dürfte diese Abschirmung vor allem auf den -I-Effekt der Substituenten zurückzuführen sein.

Tab. 3a: NMR-Spektroskopische Daten von Silylaminoboranen und Disilazanen in CH_2Cl_2

Verbindung	Nr.	$\delta^1\text{H}$ SiCH_3	$\delta^1\text{H-BCH}_3$	$\delta^1\text{H-NCH}_3$	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{14}\text{N}$	Lit.
$\text{Me}_2\text{B-NMe-SiMe}_3$	<u>17a</u>	0.27	0.43	2.67	51.2	-287	49, 53)
$\text{Me}_2\text{B-NMe-SiMe}_2\text{Br}$	<u>6a</u>	0.71	0.53	2.76	53.3	-260	
BrBMe-NMe-SiMe_3	<u>18a</u>	0.26	0.83	2.86	44.3	-	40)
$\text{BrBMe-NMe-SiMe}_2\text{Br}$	<u>10a</u>	0.83	0.93	2.96	45.1	-262	
$\text{Br}_2\text{B-NMe-SiMe}_3$	<u>19a</u>	0.33	-	2.90	28.8	-	49)
$\text{Br}_2\text{B-NMe-SiMe}_2\text{Br}$	<u>14a</u>	0.92	-	3.14	30.0	-268	
$\text{Cl}_2\text{B-NMe-SiMe}_3$	<u>20a</u>	0.26	-	2.77	33.5	-	49)
$\text{Cl}_2\text{B-NMe-SiMe}_2\text{Cl}$	<u>13a</u>	0.68	-	3.00	34.9	274	
PhBCl-NMe-SiMe_3	<u>21a</u>	0.13	-	2.88	41.5	-	40)
$\text{PhBCl-NMe-SiMe}_2\text{Cl}$	<u>12a</u>	0.36	-	2.96	42.6	-	
$\text{PhBBBr-NMe-SiMe}_2\text{Br}$	<u>11a</u>	0.416	-	3.11	40.2	-	
$\text{MeSBMe-NMe-SiMe}_2\text{SMe}$	<u>16a</u> ^{a)}	0.58	0.81	2.91	50.1	-291	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$	<u>22a</u>	0.067	-	2.45	-	-378	53)
$(\text{ClMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}$	<u>23a</u>	0.484	-	2.60	-	-334	53)
$(\text{BrMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}$	<u>4a</u>	0.68	-	2.66	-	-317	
$(\text{MeSSiMe}_2)_2\text{NMe}$	<u>15a</u> ^{b)}	0.55	-	2.63	-	337	

 a) SiSCH_3 2.05; BSCH_3 2.18 b) SiSCH_3 191 (ppm)

2.2.5 Beeinflussung der B-N- π -Bindung durch Halogensubstitution an der Silylgruppe bei Silylaminoboranen

Innerhalb der Reihen $\text{Me}_3\text{Si-NMe-BBr}_n\text{Me}_{2-n}$ und $\text{BrMe}_2\text{Si-NMe-BBr}_n\text{Me}_{2-n}$ erfolgt mit zunehmendem n eine ähnliche Hochfeldverschiebung der ^{11}B -Signale wie für die Dimethylaminoborane $\text{Me}_2\text{NBBR}_n\text{Me}_{2-n}$ ($n=0,1,2$) (vgl. Abb. 2a). Im Vergleich damit finden sich die ^{11}B -NMR-Signale der Verbindungen $\text{XSiMe}_2\text{-NMe-BX}_n\text{Y}_{2-n}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $n=0,1,2$) um 1 bis 2 ppm bei tieferem Feld als bei den Verbindungen $\text{Me}_3\text{Si-NMe-BX}_n\text{Y}_{2-n}$, und zwar sowohl für die Cl- als auch Br-Derivate ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Noch ausgeprägter ist diese Tieffeldverschiebung im Vergleich zu den Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{N-BX}_n\text{Y}_{2-n}$. Abbildung 2a enthält den Fall für $\text{Me}_2\text{N-BBr}_n\text{Me}_{2-n}$. Die Entschirmung des B-Atoms durch die Halogeneinführung am Si-Atom kann man als Folge des Elektronendichteabzugs aus der B-N-Bindung infolge des negativen induktiven Effektes des Halogens am Si deuten. Einen Hinweis darauf gibt die verminderte Rotationshinderung um die BN-Bindung, da zwar in $\text{Me}_2\text{BNMeSiMe}_3$, 17a, bei 30°C noch zwei nichtäquivalente $\text{CH}_3\text{-B}$ -Gruppen vorliegen (vgl. Abb. 3a), in $\text{Me}_2\text{BNMeSiMe}_2\text{Br}$, 6a, aber bereits nicht mehr aufspalten, die Rotationsbarriere in 6a somit vermutlich niedriger als in 17a liegt.

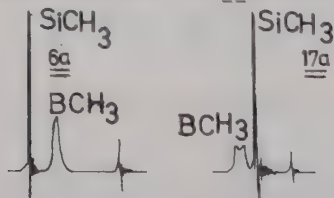


Abb. 3a: ^1H -NMR-Spektren von 6a und 17a in CH_2Cl_2 bei 30°C

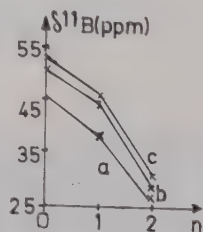


Abb. 2a: ^{11}B in Abhängigkeit von n

- a) $\text{Me}_2\text{NBBR}_n\text{Me}_{2-n}$
- b) $\text{Me}_3\text{Si-NMe-BBr}_n\text{Me}_{2-n}$
- c) $\text{BrSiMe}_2\text{-NMe-BBr}_n\text{Me}_{2-n}$

Inwieweit die erhöhte π -Acidität des Si-Atoms in Form einer stärkeren

keren $\text{pd}(\pi)\text{-SiN}$ -Wechselwirkung die Schwächung der $\text{pp}(\pi)\text{-BN}$ -Rückbindung verursacht, geht daraus nicht hervor. Betrachtet man nämlich die rel. Lage des $\pi\text{-BNSi}$ -Orbitals als Resultat mehrerer Faktoren, kann man die Schwächung der $\pi\text{-BN}$ -Bindung in Si-halogenierten Silylaminoboranen im Vergleich zu $\text{Me}_2\text{B-NMe-SiMe}_3$ voraussagen. Es ist aber nicht möglich, den Betrag der $\pi\text{-SiN}$ -WW von dem der hyperkonjugativen $\sigma\text{-SiC-n}_{\pi}\text{N}$ -WW zu separieren. In Abb.4ab wird ersichtlich, daß beide Effekte durch die Stabilisierung von n_{π}N , dSi und $\sigma\text{-SiC}$ (-I-Effekt des Broms) zur energetischen Absenkung des n_{π}N -Orbitals beitragen und somit zur Schwächung der $\pi\text{-(BN)}$ -Bindung.

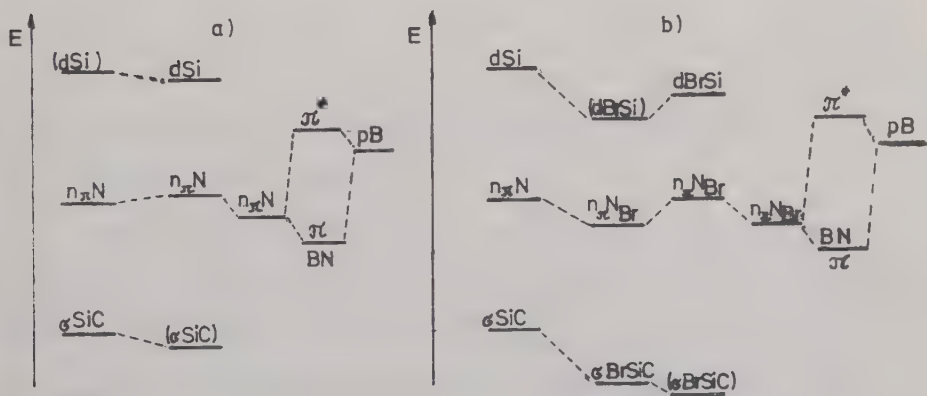


Abb.4 a) Qualitatives Korrelationsdiagramm für Silylaminoborane
b) unter Berücksichtigung von Br-Substitution am Si-Atom

2.2.6 Beeinflussung der π -Elektronendichte mit steigender B-Halogensubstitution bei Silylaminoboranen

Die Halogensubstitution am Silizium vermindert nicht nur die Abschirmung des Bors im Vergleich zu der Reihe $\text{Me}_3\text{Si-NMe-BR}_n\text{X}_{2-n}$ ($\text{X}=\text{Halogen}$), sondern macht sich auch in einer Verschiebung des

^{14}N -NMR-Signals von $\delta^{14}\text{N}$ 287 in 17a nach 260 ppm in 6a bemerkbar, entsprechend einer Abnahme der Elektronendichte am N-Atom. Diese geringere "Verfügbarkeit" des freien Elektronenpaares am Stickstoff und damit verbunden dessen Basizität kann man dem Gang der Bande im He(I)-PE-Spektrum entnehmen, die dem Orbital mit dem größten Koeffizienten am N-Atom zuzuschreiben ist. Abb.5 zeigt die PE-Spektren für die Reihe $\text{BrMe}_2\text{Si-NMe-BBr}_n\text{Me}_{2-n}$.

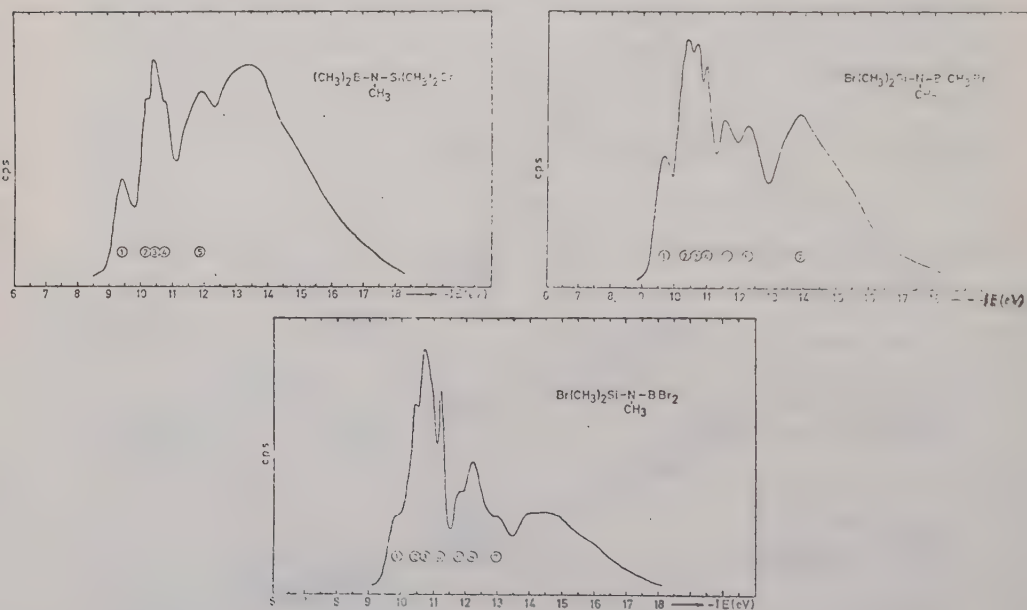


Abb. 5a: He(I)-PE-Spektren von 6a, 10a und 14a

Für das 1. Ionisierungspotential (IE) der Reihe $\text{R-NMe-BX}_n\text{R}_{2-n}$ läßt sich die Beziehung

$$\text{IE} = 8.92 + a + 0.32X \quad [\text{eV}]$$

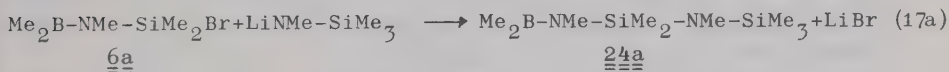
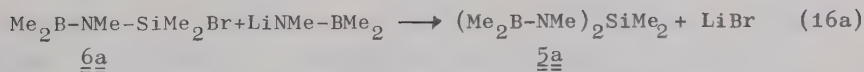
ableiten. Hier bedeutet X die Zahl der Halogenatome im Aminoborankomplexmolekül. Für $\text{R}=\text{CH}_3$ ist $a=0$ und für $\text{R}=\text{SiMe}_3$ bzw. SiMe_2X besitzt a den Wert 0.05. Mit 0.11 eV weicht 13a am stärksten von dieser Beziehung ab; für alle übrigen Verbindungen wird 0.04 eV nicht überschritten (vgl. Tab. 4a).

Tab.4a: Vertikale IE(eV) für das 1.Ionisierungspotential von gefundenen und berechneten Werten bei Aminoboranen

Verbindung	gef.(eV)	ber.(eV)	(eV)
Me ₂ NBMe ₂	8.92	8.92	0.0
Me ₂ B-NMe-SiMe ₃	8.97	8.97	0.0
Me ₂ B-NMe-SiMe ₂ -NMe-SiMe ₃	8.94	8.945	+0.005
(Me ₂ B-NMe) ₂ SiMe ₂ ¹⁶⁾	8.84	8.945	0.105
Me ₂ B-NMe-SiMe ₂ Br	9.38	9.29	-0.09
MeBBr-NMe ₂	9.24	9.24	0.0
MeBBr-NMe-SiMe ₂ Br	9.61	9.61	0.0
Br ₂ B-NMe ₂ ⁵⁴⁾	9.60	9.56	-0.04
Br ₂ B-NMe-SiMe ₂ Br	9.87	9.93	+0.06
Cl ₂ B-NMe ₂ ⁵⁴⁾	9.56	9.56	0.0
Cl ₂ B-NMe-SiMe ₂ Cl	9.82	9.93	+0.11

2.2.7 Dimethylborylmethylamino(trimethylsilylmethylamino)-dimethylsilan (24a)

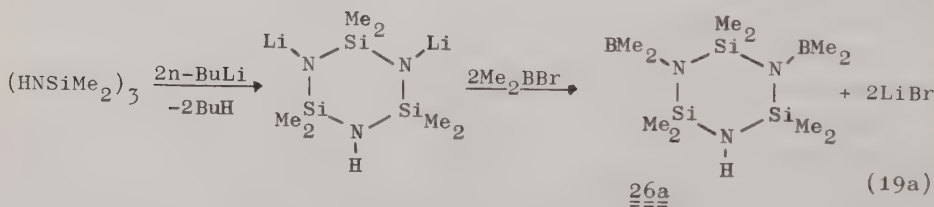
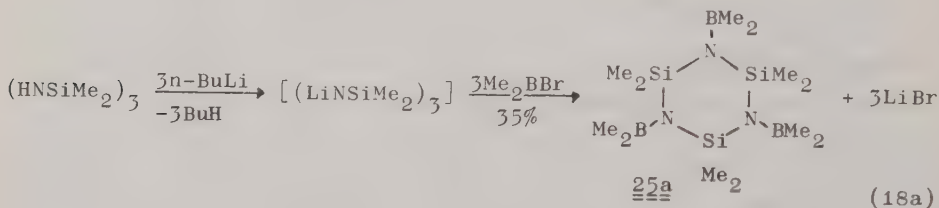
Wie H.FUSSTETTER zeigte¹⁶⁾, eignet sich 6a als Ausgangssystem für die Darstellung längerer Silylaminoboran-Ketten gemäß (16a). Im Zusammenhang damit interessierte die Verbindung 24a,



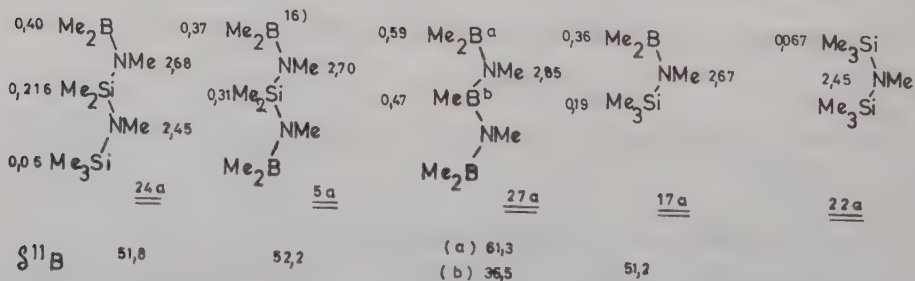
die nach (17a) aus Lithiumtrimethylsilylamid und 6a synthetisiert werden konnte. In Hinblick auf Fragen der BNSi-Bindung könnte dem borylierten Cyclosilazan 25a, das sowohl das Strukturelement B-N-Si-N-B als auch Si-N-Si-N-B enthält, eine Schlüsselrolle zukommen. Seine Darstellung gelang nach (18a); seine Isolierung war

wegen der Nebenreaktion (19a) und den daraus folgenden Trennschwierigkeiten allerdings mühevoll, so daß es nur in 35 proz.

Ausbeute erhalten wurde.



Das borylierte Cyclosilazan 26a wurde nicht in reiner Form isoliert. Aus den geringfügigen Unterschieden der NMR-Daten der BNSi-Einheit von 24a im Vergleich mit 17a ($\Delta^{11}\text{B}=0.6\text{ppm}$, $\Delta^1\text{H-BCH}=0.04\text{ppm}$ und $\Delta^1\text{H-NCH}=0.01\text{ppm}$) und der SiNSi-Einheit in 22a ($\Delta^1\text{H-Si}(\text{CH}_3)_3=0.007\text{ppm}$ und $\Delta^1\text{H-NCH}=0.0$) folgt, daß man 24a als aus zwei weitgehend, nämlich einem Silylaminoboran-Teil und dem Silyl-



aminosilan-Teil, voneinander unabhängigen Gerüsteinheiten aufgebaut vorstellen kann und zwar der Zusammensetzung aus 17a und 22a. Die ebenfalls sehr kleinen Unterschiede der NMR-Daten von 24a und 5a

lassen einen ähnlichen Molekülaufbau in der BNSi-Gruppierung vermuten. Aus der Lage der beiden ersten Ionisierungsbanden im PE-Spektrum von 6a folgt, daß kaum eine Wechselwirkung zwischen dem 'BNSi- π '-Orbital und dem 'Si-NSi- π '-Orbital erfolgt. Im Gegensatz dazu kommt es in 5a zu einer schwachen Interaktion der BNSi-Orbitale, die Anlaß zu einer Aufspaltung von 0.35 eV gibt. Diese Unterschiede legen nahe, daß die genannten Orbitale in 24a weitgehend voneinander unabhängig sind.

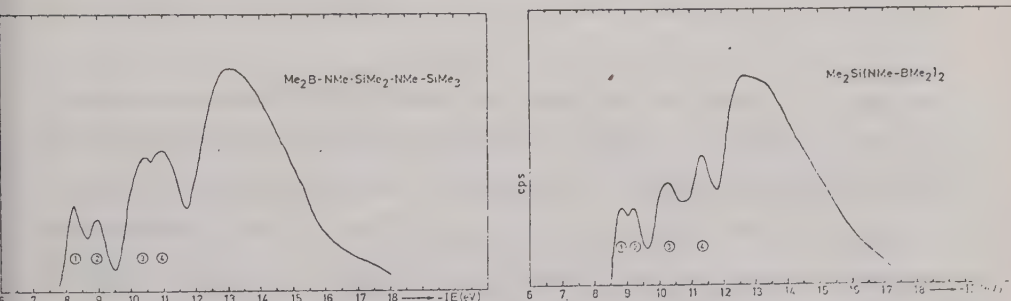
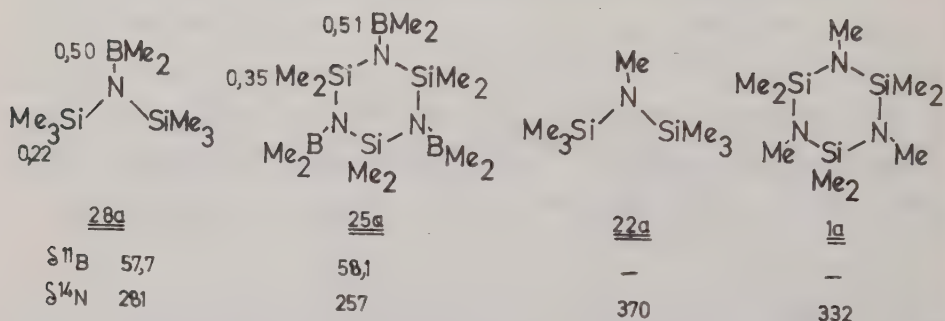


Abb. 6a: He(I)-PE-Spektrum von 24a und 5a

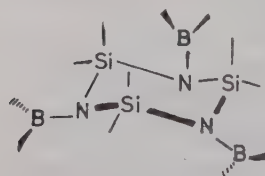
Für die Aufspaltung des BNSi- π -Orbitals bei 5a wird eine Kombination der BN- π -Orbitale mit geeigneten Si-d-Orbitalen verantwortlich gemacht¹⁶⁾, die aus der NSiN-Wechselwirkung resultieren. Eine Verdrillung der Me₂B-Gruppe von 24a aus der NSiN-Ebene und damit eine Minderung der BN- π -Bindungen, wie dies bei 27a aus der NBN-Ebene der Fall ist, kann auf Grund der NMR-Daten ausgeschlossen werden.

Die Substitution der NH-Atome an den N-Atomen von (HNSiMe₂)₃ durch Me₂B-Gruppen bewirkt annähernd die gleichen Effekte wie bei der Bor-
 ylierung von HN(SiMe₃)₂. Die sterische Hinderung der sperrigen

SiMe₂-Gruppen bei (28a) verursacht die Verdrillung der Me₂B-Gruppen



aus der Si₂N-Ebene und das führt zu einer entsprechenden Entschir-
mung des B-Atoms bei 25a wie bei 28a ($\Delta^{11}\text{B}=0,4\text{ppm}$; $\Delta^1\text{H-BCH}=0,01\text{ppm}$).
Der $\delta^{14}\text{N}$ -Wert für 25a ist um 24ppm nach tieferem Feld im Vergleich
zu 28a verschoben, was um 14ppm geringer als die entsprechende Tief-
feldverschiebung von 1a im Vergleich zu 22a ($\Delta^{14}\text{N}=38\text{ppm}$) ausfällt.
Diese Daten lassen vermuten, daß das (SiN)₃-Gerüst von 25a die Cy-
closilazankonformation mit der nicht ganz ebenen Struktur⁵⁵⁾ beibe-
hält und die Me₂B-Gruppen aus der NSi₂-Ebene herausgedrillt werden
(Abb.7a). Aus den großen Unterschieden der NMR-Daten von 25a mit



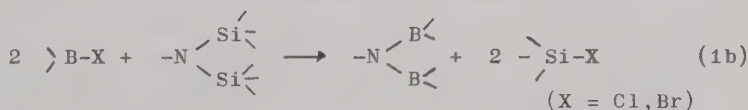
24a und 5a scheint ein Vergleich mit diesen
beiden Verbindungen nicht angebracht.

Abb. 7a: Strukturvor-
schlag für 25a

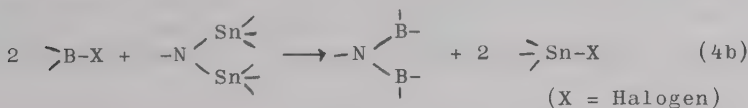
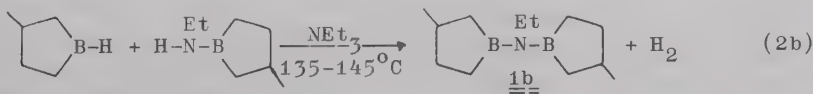
3. Bor-funktionelle Diborylamine

3.1 Einleitung

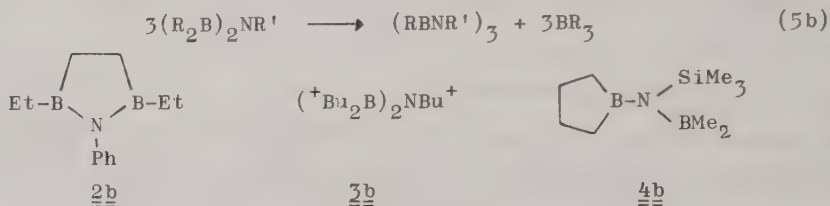
Diborylamine sind gekennzeichnet durch ein planares dreibindiges N-Atom, an dem zwei Borylgruppen R_2B gebunden sind, entsprechend der allgemeinen Formel $R'_N(BR_2)_2$. Sind an die B-Atome weitere, zur π -Bindung fähige Substituenten gebunden, dann spricht man von "Pseudodiborylaminen" ¹⁸⁾. Da "nur" ein Elektronenpaar des Diborylaminstickstoffatoms für die elektronische Absättigung der B-Atome zur Verfügung steht, besitzen die B-Atome in den Diborylaminen einen stärkeren Lewis-sauren Charakter als in den entsprechenden Aminoboranen des Typs $R_2B-NR'_2$ ($B:N = 1:1$). Die erste Synthese eines Diborylamins gelang H.NÖTH durch doppelte Si-N-Spaltung von Disilazanen durch Diorganylborhalogenide ¹⁷⁾ nach (1b):



Neben dieser auch heute noch dominierenden Methode bedient man sich auch der Aminolyse von Borhydriden, z.B. bei der Synthese von 1b ⁵⁶⁾ nach (2b), der Reaktion von metallierten Aminoboranen mit Borhalogeniden ^{16,18)} gemäß (3b) und schließlich in jüngster Zeit der Stannazanspaltung ²⁶⁾ (Gleichung 4b).

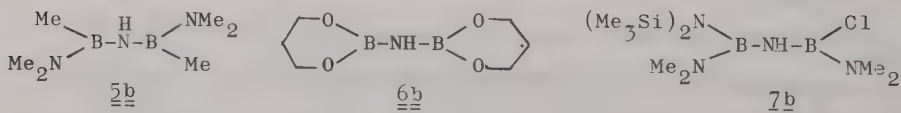


Bei der Untersuchung der Diborylamine macht sich ihre relativ geringe thermische Beständigkeit bemerkbar, deren Ursache in dem Elektronenmangel dieser Verbindungen zu suchen ist. Sie gehen nämlich bei thermischer Belastung in Borazine und Bortrialkyle nach (5b) über¹⁸⁾.



Diesem Umstand begegnete man durch den Einbau der B-Atome in Ring-systeme wie 2b⁵⁶⁾ oder durch Einführung sperriger Gruppen an den B- und N-Atomen wie bei 3b²⁰⁾. Dadurch wird die Zersetzung nach (5b) sterisch gehindert. Bemerkenswerte thermische Stabilitäten erreicht man durch eine Kombination beider Faktoren, z.B. bei 4b⁵⁷⁾.

B-funktionelle Diborylamine sind bisher nur wenig bekannt, bei ihnen handelt es sich ausschließlich um Vertreter der "Pseudodiborylamine" 5b¹⁸⁾, 6b²²⁾ und 7b⁵⁷⁾.

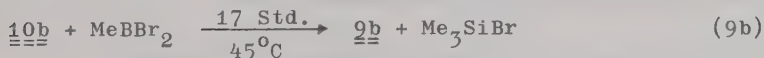
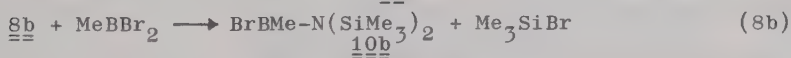
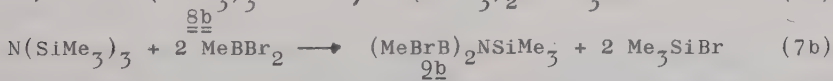
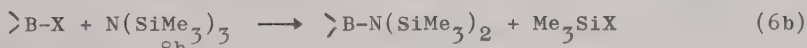


Nach bisher vorliegenden Berichten scheiterte die Darstellung von Diborylaminen $R_2B-NR'-BX_2$ ($X=Cl, Br, OMe, NMe_2$) aus $R_2B-NR'-SiMe_3$ und YBX_2 ($Y=Cl, Br$)^{18,15)}, da die Si-N-Spaltung offenbar langsamer erfolgt als die Zersetzung des gebildeten Diborylamins. Die Zerfallsprodukte der Diborylamine legen einen intermolekularen Additions-Eliminierungs-Mechanismus nahe⁵⁹⁾. Folglich sollte eine

sterisch anspruchsvolle Gruppe am Diborylaminstickstoff die Stabilität der Verbindungen soweit erhöhen, so daß auch B-halogenierte Diborylamine isolierbar werden. Als geeignete Gruppe erwies sich bei den folgenden Studien die Me_3Si -Gruppe, die nicht nur sterisch anspruchsvoll ist, sondern auch die Basizität des Stickstoffs absenkt und damit den Additionsschritt hindert. Hinzu kommt, daß die Me_3Si -Gruppe eine bequeme ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen gewährleistet.

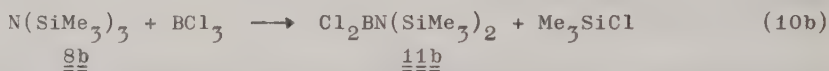
3.2 Darstellung von Bis(brommethylboryl)trimethylsilylamin $\underline{9b}$ Reaktionen von Nonamethyltrisilylamin $\underline{8b}$ mit Bortrihalogeniden

Die Silazanspaltung^{36,15)} von Tris(trimethyl)silylamin $\underline{8b}$ durch Borthalogenide eröffnete nicht nur den Weg zu Silylaminoboranen $\text{>B-N}(\text{SiMe}_3)_2$ nach (6b), sondern auch den zu den Diboryltrimethylsilylaminen mit funktionellen Gruppen am Bor. So isoliert man nach (7b) in 60-70 proz. Ausbeute das sehr reaktive Bis(brommethylboryl)-trimethylsilylamin $\underline{9b}$. Bei der Darstellung von $\underline{9b}$ nach (7b) wird

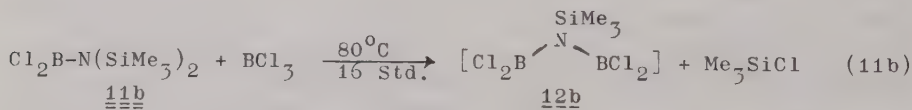


Brommethylboryl(bis(trimethylsilyl)amin $\underline{10b}$)⁶⁰⁾ als Zwischenstufe durchlaufen. Während die Reaktion (8b) schnell und exotherm erfolgt, bedarf die Umsetzung von $\underline{10b}$ zu $\underline{9b}$ bei überschüssigem MeBBr_2 mehrerer Stunden bei 45°C . Die beiden Reaktionsschritte unterscheiden sich also beträchtlich in ihrer Geschwindigkeit.

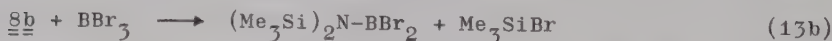
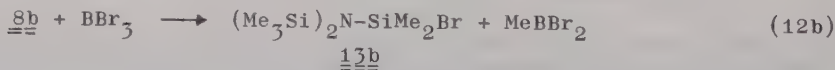
Die verminderte Reaktivität von 10b gegenüber MeBr_2 im Vergleich zu 8b folgt dem Einfluß der Basizität des N-Atoms auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Si-N-Spaltungsreaktionen (Basizität $\approx$ Nucleophilie). Falls sterische Faktoren bei der Reaktionsgeschwindigkeit dominieren würden, dann müßte 10b schneller als 8b weiter zu 9b reagieren. Auch Bortrichlorid löst leicht die erste Me_3Si -Gruppe aus 8b ab⁶¹⁾. Man isoliert Dichlor-bisboryl(trimethylsilyl)amin 11b.



Die weitere Reaktion zu Bis(dichlorboryl)trimethylsilylamin (12b) ist aber offenbar so stark gehemmt, daß auch mehrstündiges Erhitzen von 11b in Gegenwart von überschüssigem BCl_3 in siedendem Benzol nicht ausreicht, um auch die zweite Me_3Si -Gruppe vollständig abzuspalten (11b):

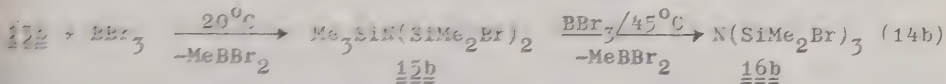


Einen überraschenden Verlauf nimmt die Reaktion von 8b mit BBr_3 . HAUBOLD und KRAATZ⁶⁰⁾ berichteten, daß statt einer Silazanspaltung eine Methylierung des Borbromids erfolgt:



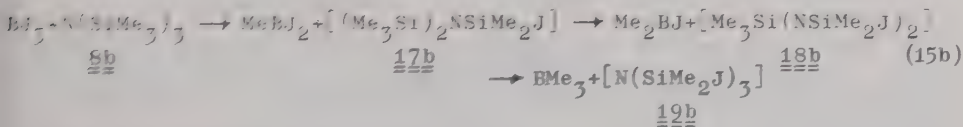
Die eigenen, unabhängig durchgeführten Untersuchungen bestätigen dieses Ergebnis. Allerdings spielt nach der eigenen Erfahrung die berichtete⁶⁰⁾ beim schnellen Aufheizen frisch bereiteter Mischung

von 12 mit BBr_3 nach (13b) eintretende Si-N-Spaltung keine Rolle. Vielmehr ist für das Auftreten von Me_3SiBr das nach (12b) eintretende MeBr_2 verantwortlich, das unter diesen "drastischeren" Bedingungen rasch mit 12 nach (16), reagiert. Die Umsetzung von 13b mit weiterem BBr_3 führt über die Zwischenstufe 15b zum $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Br})_3$ 16b



Bei strenger Einstellung der Reaktionsbedingungen kann die Nebenreaktion (16), fast vollständig unterdrückt und MeBBr_2 mit 93-98proz. Ausbeute isoliert werden. Damit wurde (14b) eine bequeme Methode zur Darstellung von MeBr_2 . Diese Methode ist einfacher als die Methylierung von BBr_3 mit SiMe_4 ⁽⁵⁾, für dessen Darstellung ein größerer apparativer und zeitlicher Aufwand erforderlich ist.

Die Halogenierung der Me_3Si -Gruppe in Silylaminen durch BBr_3 wird von der des BJ_3 übertroffen. So führt die Umsetzung von BJ_3 mit 8b im Molverhältnis 1:1 innerhalb von 25 Stunden bei Raumtemperatur in verdünnter CH_2Cl_2 -Lösung quantitativ bis zu BMe_3 . Dabei werden sicherlich die Zwischenstufen 17b und 18b durchlaufen. Das als Halo-



genierungsprodukt zu erwartende 19b konnte bisher nicht isoliert werden. Die beim Destillationsversuch auftretende violette Farbe könnte ein Hinweis sein auf auftretende Redoxprozesse, die unter Jodabspaltung z.T. zu Kondensation führen.

Für das unterschiedliche Verhalten der Bortrihalogenide gegenüber 8b ist die verschieden starke Bor-Halogen-Bindung verantwortlich. So

sind MeBBr_2 oder BCl_3 starke und sterisch noch relativ wenig anspruchsvolle Lewis-Säuren, die noch am Stickstoff und nicht an den carbanionischen CH_3 -Gruppen von 8b angreifen. Daher erfolgt die übliche Silazanspaltung. Das sehr reaktive BBr_3 dagegen wird von den Me-Gruppen des sterisch sehr anspruchsvollen 8b abgefangen, bevor es zum N-Atom gelangen kann. Die sehr labile B-J-Bindung wird selbst noch beim Me_2BJ durch CH_3 angegriffen. Verständlich ist, daß beim Einführen von Bromatomen bei 8b die Methylierungsaktivität durch den I-Effekt des Broms herabgesetzt wird. Die Einführung des weniger elektronegativen Jod-Atoms setzt auch die Reaktivität von 17b und 18b im Vergleich mit 8b nicht merklich herab. Natürlich wirkt dieser I-Effekt auf diejenigen CH_3 -Gruppen am stärksten, die am gleichen Si-Atom wie das Halogen gebunden sind und die methylierende Wirkung dieser CH_3 -Gruppen wird sicher stärker herabgesetzt als jene intakter Me_3Si -Gruppen. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ließ sich keine SiMeX_2 -Gruppe nachweisen.

3.3 Derivate von Bis(brommethylboryl)-trimethylsilylamin (9b) Symmetrische Diborylamine des Typs $(\text{XMe})_2\text{NSiMe}_3$

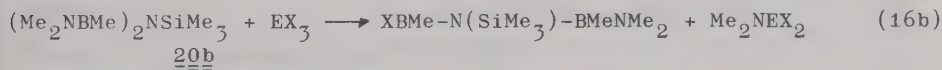
Die beiden labilen B-Br-Bindungen verleihen dem nach (7b) dargestellten 9b eine hohe Reaktivität. Hinzu kommt die stark Lewis-acide Gruppierung $\text{MeBrB-N} <$. Die nucleophile Substitution des Broms in 9b verläuft daher glatt und quantitativ. Man gelangt so (Molverhältnis Nucleophil : Diborylamin = 2:1) zu den symmetrisch substituierten Diborylaminen des Typs $(\text{XMeB})_2\text{NSiMe}_3$. Tab. 1b faßt die in diesem Zusammenhang erzielten Ergebnisse zusammen.

Tab. 1b: Symmetrisch substituierte Diborylamine und nucleophile Substitution von $(\text{MeBBr})_2\text{NSiMe}_3$

Nucleophil	Produkt	Ausb. (%)
$\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	$(\text{Me}_2\text{NBMe})_2\text{NSiMe}_3$ (<u>20b</u>)	68
Me_3SiOMe	$(\text{MeOBMe})_2\text{NSiMe}_3$ (<u>21b</u>)	85
Pb(SMe)_2	$(\text{MeSBMe})_2\text{NSiMe}_3$ (<u>22b</u>)	79

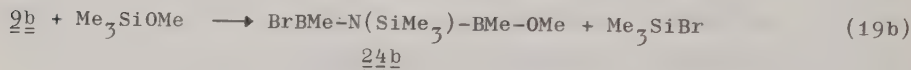
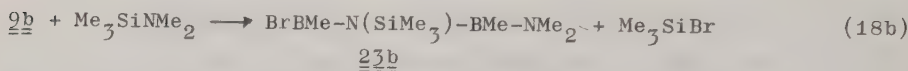
3.4 Asymmetrische Diborylamine $\text{XBMe-N}(\text{SiMe}_3)\text{-BMeY}$

Im Gegensatz zu dem stark Lewis-aciden 2b wird die Reaktivität von 20b durch seinen Elektronen-"Reichtum" geprägt. Für die Absättigung des Elektronenmangels der beiden Boratome sollten zwei "freie Elektronenpaare" von Stickstoffatomen genügen; das dritte N-Atom wird dabei für eine nucleophile Substitution begünstigt. Tatsächlich gelingt es, mit EX_3 ($\text{E}=\text{B}, \text{P}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) eine Dimethylaminogruppe am B-Atom von 20b durch Halogen nach (16b) abzuspalten und damit den Zugang zum asymmetrisch substituierten Diborylamin zu erschließen.

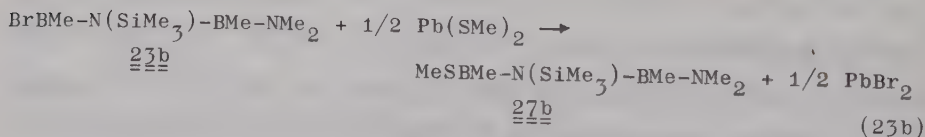
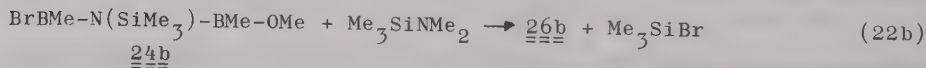
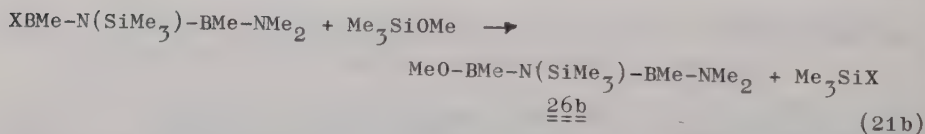
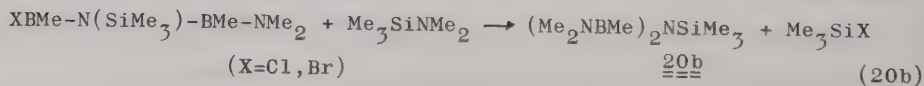


Auch bei einem hohen Überschuß an PX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) und unter verschärften Bedingungen (100°C) gelingt es nicht, beide Dimethylaminogruppen von 20b zu substituieren. Ursache ist offenbar die höhere Lewis-Acidität der Borylgruppen in $(\text{XBMe})_2\text{NSiMe}_3$ im Vergleich zu Phosphor-trihalogenen, so daß sich das Gleichgewicht von Reaktion (17b) völlig auf die linke Seite verschiebt. Zu $\text{BrBMe-N}(\text{SiMe}_3)\text{-BMeNMe}_2$ (23b) gelangt man aber, wenn 2b mit 1 mol $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ (18b) umgesetzt

wird, was auch die höhere Reaktivität von 9b im Vergleich mit 23b in Bezug auf angreifende basische Agenzien verdeutlicht.

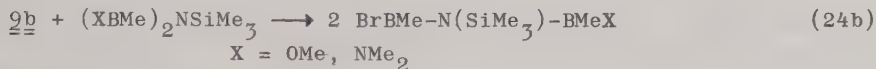


In Analogie zu Reaktion (18b) gewinnt man 24b aus 9b und Me_3SiOMe gemäß (19b). In 23b, 24b und $\text{ClBMe-N}(\text{SiMe}_3)\text{-BMeNMe}_2$ (25b) besitzt das halogentragende B-Atom genügend sauren Charakter, um für weitere nucleophile Substitutionen verfügbar zu sein. So kann man 23b und 25b durch $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ in 20b überführen (vgl. 20b), während mit Me_3SiOMe 26b entsteht (21b), das auch über Reaktion (22b) gewonnen werden kann. Die Umsetzung von 23b mit $\text{Pb}(\text{SMe})_2$ in siedendem Benzol liefert 27b nach (23b). Unter den gleichen Bedingungen

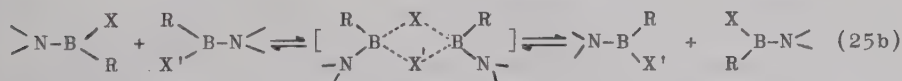


ließ sich aber 24b nicht in $\text{MeSBMe-N}(\text{SiMe}_3)\text{-BMe-OMe}$ (28b) überführen.

Asymmetrisch substituierte Diborylamine wie 23b und 24b entstehen durch Komproportionierung der symmetrischen Komponenten (24b) schon unterhalb Raumtemperatur:



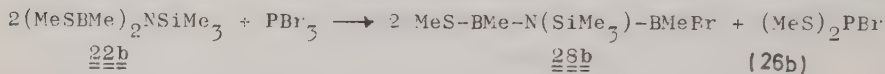
Reaktion (24b) ist eine für substituierte Borane typische Komproportionierung. Die elektronenreiche Komponente überträgt π -donorfähige Substituenten zu der elektronenarmen und erhält von ihr solange Substituenten mit schwächerem π -Donorcharakter, bis die entstehenden Derivate elektronisch ähnlich abgesättigt sind. Verständlicherweise verläuft diese Reaktion umso schneller, je größer der Unterschied des π -Donorcharakters zwischen den Substituenten der komproportionierenden Komponenten ist.* So bildet sich 27b selbst nach dreitägigem Erwärmen auf 60°C nur zu 40% aus den symmetrischen Komponenten 20b und 22b. Ob bei diesen Reaktionen ganze XRB-Gruppen ausgetauscht werden, wurde nicht geprüft, doch ist dieser Mechanismus wenig wahrscheinlich, da das Bor am sterisch und elektronisch gut abgeschirmten N-Atom der $\text{Me}_3\text{Si-N}$ -Gruppe angreifen müßte. Wahrscheinlich ist vielmehr, daß der Gruppenaustausch nach dem häufig diskutierten Schema (25b) abläuft.



* Die Elektrophilie bzw. Nucleophilie geht bei diesem System mit der Elektronenakzeptor- bzw. Elektronendonatoreigenschaft parallel.

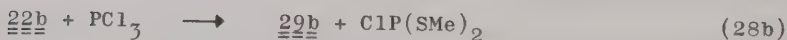
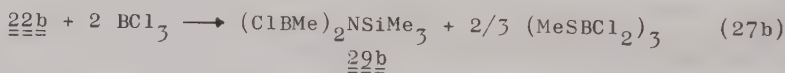
3.5 Reaktionen von Diborylaminen mit CH₃S-B-Gruppen

Ebenso wie MeS-BMe-N(SiMe₃)-BMe-Br 28b aus den Komponenten 9b und 22b selbst bei 120°C in einer Woche nicht quantitativ entsteht, liefert auch die Umsetzung von 22b mit PBr₃ kein reines 28b. Die Umsetzung im Molverhältnis 1:1 führt zu (MeS)₂PBr und MeSPBr₂ im



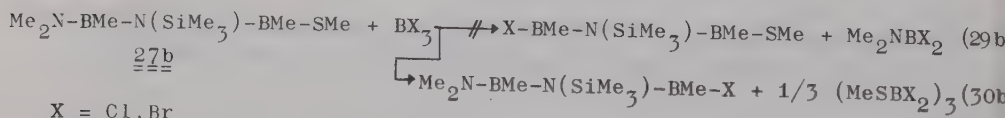
Molverhältnis 3:2 und im gleichen Verhältnis bilden sich 9b und 28b. Arbeitet man hingegen mit einem PBr₃-Überschuß (22b:PBr₃ = 2:1), dann wird 28b zum Hauptprodukt (vgl. Rk. 26b), verunreinigt mit ca. 10 Mol% 9b. (MeS)₂PBr und das 9b äquivalente (MeS)₃P ließen sich durch fraktionierte Destillation nicht abtrennen.

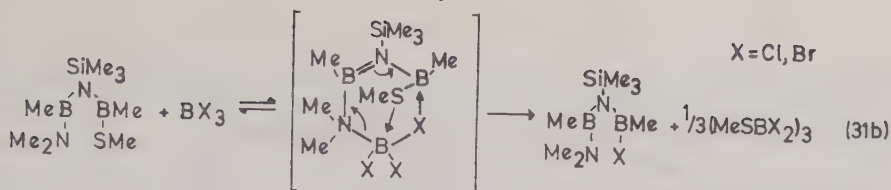
Die Umsetzung von 22b mit überschüssigem BCl₃ führte zu 29b gemäß (27b), allerdings verunreinigt mit ca. 5-7% ClMeB-N(SiMe₃)-BCl₂ 30b.



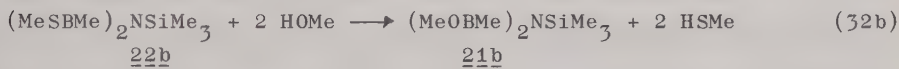
29b erhielt man ebenfalls aus 22b und PCl₃ nach (28b). Aber auch aus diesem Produkt läßt sich eine etwa 5 proz. Verunreinigung -die Me₃Si-Gruppen enthält- nicht abtrennen.

Überraschend verlief die Umsetzung von 27b mit Borhalogeniden im Molverhältnis 1:1. Statt der erwarteten Substitution der Me₂N-Gruppe nach (29b) wurde die MeS-Gruppe gegen Halogen nach (30b) ersetzt.



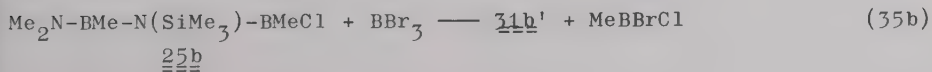
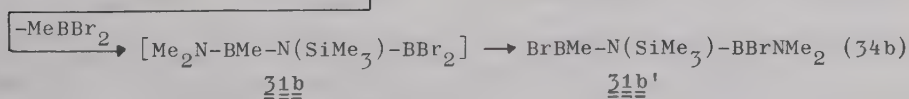
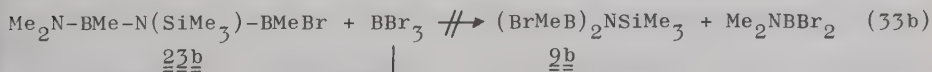


Zur Erklärung dieses Befundes kann man eine Koordination des Borhalogenids an die MeS-Gruppe und Reaktion im Sinne von Reaktionsgleichung (25b) annehmen. Wahrscheinlich koordiniert BX_3 aber am Aminostickstoff von 27b. Über den geometrisch günstigen sechsgliedrigen Übergangszustand erfolgt unter cyclischer Elektronenverschiebung die Ablösung der MeS-Gruppe. Analog lassen sich auch die Reaktionen nach (15b) interpretieren. Die Methanolyse von 22b führte quantitativ (NMR-Kontrolle) zu 21b nach (32b):

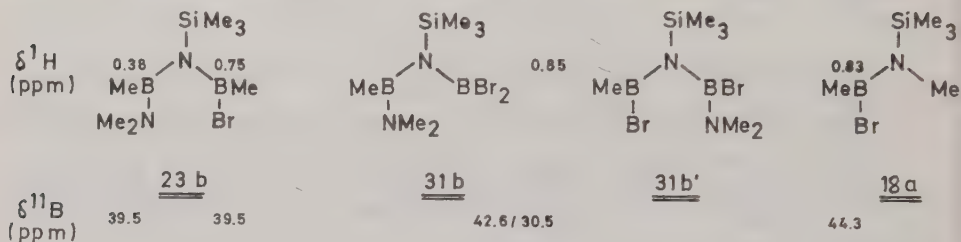


3.6 Dreifach substituierte Diborylamine

Die Reaktion von 20b mit BBr_3 gemäß (30b) bleibt nicht auf der Stufe von 23b stehen. Setzt man nämlich 23b mit BBr_3 im Molverhältnis 1:1 um, dann wird nicht etwa die Me_2N -Gruppe gegen Brom ersetzt, wie dies nach (33b) erwartet wurde, sondern es erfolgt die Übertragung einer Methylgruppe als MeBBr_2 und Bildung von 31b gemäß Reaktion (34b). Analog erhält man 31b neben MeBBrCl bei der Umsetzung von BBr_3 und

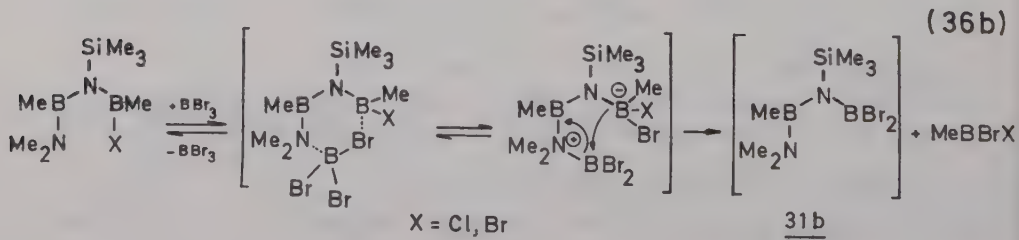


25b in 67 proz. Ausbeute (35b). Daß bei diesen Reaktionen nicht 31b sondern 31b' entsteht, legen die NMR-Daten nahe.

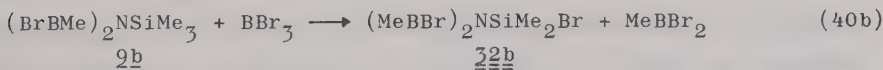
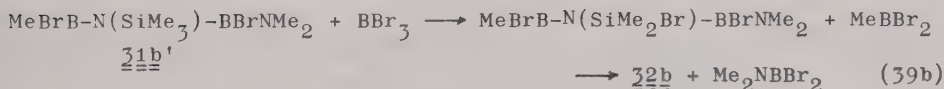
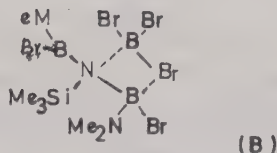
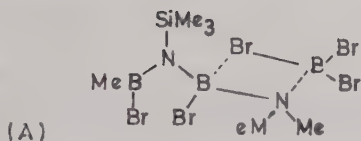
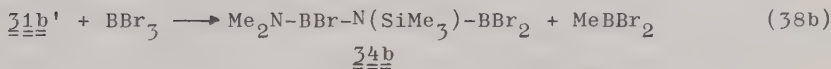
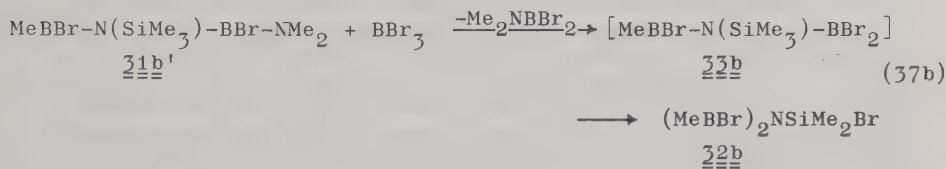


Aus den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten allein kann man nicht zu Gunsten eines der beiden Isomere entscheiden, aber im Zusammenhang mit den $\delta^1\text{H}$ -Daten der BCH_3 -Gruppe und durch Vergleich mit 23b und 18a wird ersichtlich, daß eine MeBBr -Gruppierung vorliegen muß. 31b kann man weder isolieren noch NMR-spektroskopisch nachweisen. Es lagert offenbar schnell zu 31b' um.

Diese Ergebnisse sind erstaunlich, denn der Angriff von BBr_3 auf 23b bzw. 25b sollte an der Me_2N -Gruppe, die sicher sterisch weniger gehindert ist als in 20b, erfolgen. Der-I-Effekt des Halogens verstärkt zwar die B-N-Bindung der Me_2N -B-Gruppierung, dennoch sollte der BBr_3 -Angriff auf diese Dimethylaminogruppe im Vergleich zur sterisch stärker abgeschirmten und wenig basischen $\text{Me}_3\text{Si-N(BR-)}_2$ -Aminogruppe begünstigt sein. Das Ergebnis der Reaktionen (34b) und (35b) kann wie bei (31b) durch einen energiegünstigen, sechsgliedrigen Übergangszustand gemäß (36b) erklärt werden:

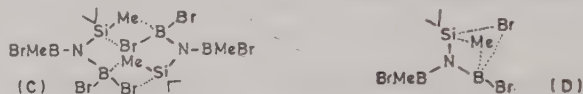


Die weitere Umsetzung von $\underline{\underline{31b'}}$ mit BBr_3 führte - ebenfalls über-
raschend - zu $\underline{\underline{32b}}$ (37b). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung tra-
ten neben den Signalen von $\underline{\underline{32b}}$ und Me_2NBBr_2 zwei weitere Signale bei
 $\delta=0.94$ und 0.40ppm auf, die nach vollständiger Umsetzung verschwin-

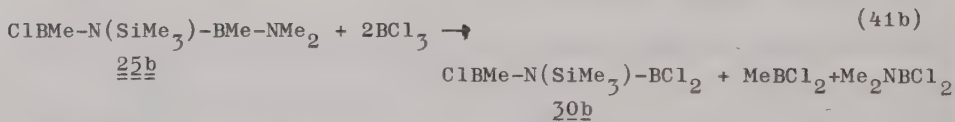


den. Es fehlt also eine Gruppe im Me_2N -Bereich. Folglich ist es wahr-
scheinlich, daß BBr_3 zunächst die Me_2N -Gruppe abspaltet und entste-
hendes $\underline{\underline{33b}}$ rasch in $\underline{\underline{32b}}$ umlagert (37b). Dies legt nahe, daß hier ein
anderer Reaktionsablauf vorliegt als bei (34b), da bei der Reaktion
nach (38b) $\underline{\underline{34b}}$ entstehen müßte.

Ein weiterer Hinweis darauf ist der große Reaktivitätsunterschied zwischen $\underline{23b}$ und $\underline{21b'}$ gegenüber BBr_3 . Die Umsetzung nach (34b) erfordert zwei Minuten bei Raumtemperatur, die Reaktion (37b) hingegen zwei Stunden bei $45^\circ C$. Offenbar sind beide Unterschiede der "geringeren" Verfügbarkeit des Elektronenpaares der Me_2N -Gruppe bei $\underline{21b'}$ als bei $\underline{23b}$ zuzuschreiben, infolge des I-Effekts des Broms. Die Abspaltung der Me_2N -Gruppe von $\underline{21b'}$ erfolgt entweder nach dem Mechanismus (25b) über eine Zwischenstufe (A) oder durch Spaltung der $B-N(SiMe_3)$ -Bindung über eine Zwischenstufe (B). Um festzustellen, ob bei der Reaktion (37b) die Zwischenstufe (A) oder (B) durchlaufen wird, wäre die Umsetzung von $\underline{23b}$ mit $^{10}BBr_3$ geeignet. Bei dieser Reaktion würde nämlich beim Durchlaufen der Zwischenstufe (A) $Me_2N^{10}BBr_2$ bzw. durch (B) $Me_2N^{11}BBr_2$ entstehen. Unwahrscheinlich erscheint dagegen, daß BBr_3 die Me_3Si -Gruppe von $\underline{23b}$ zunächst bromiert und das dabei entstehende $MeBBr_2$ anschließend die $BrB(NMe_2)$ -Gruppe nach (39b) abspaltet, da BBr_3 die Me_3Si -Gruppe z.B. von $\underline{9b}$ erst nach fünfzügigem Erhitzen auf $90-60^\circ C$ vollständig bromiert. Dagegen bedarf die Durchführung der Reaktion (37b), wie bereits erwähnt "nur" zwei Stunden bei $45^\circ C$, um vollständig abzulaufen. Aus dem gleichen Grund erscheint es wahrscheinlicher, daß $\underline{30b}$ aus $\underline{32b}$ durch eine intramolekulare Umlagerung, die den Übergangszustand (D) durchläuft, entsteht, als intermolekular, da dann eine Atomanordnung wie in (C) entstehen müßte und somit ebenfalls eine lange Reaktionsdauer dazu notwendig wäre.



Daß die Reaktion (37b) die Zwischenstufe $\underline{33b}$ durchläuft, wird auch durch das Entstehen von $ClBMe-N(SiMe_3)-BCl_2$ ($\underline{30b}$) bei der Umsetzung von $\underline{25b}$ mit einem BCl_3 -Überschuß nach (41b) bestätigt. Daß hier kei-



ne zu (37b) analoge Umlagerung stattfindet, liegt offenbar an der schwachen, chlorierenden Wirkung der Borchloride, wie man aus den ausnahmslos zur Silazanspaltung führenden Reaktionen von $\underline{8b}$ mit Me_nBCl_{3-n} erkennen kann⁶¹). $\underline{30b}$ konnte nur mit ca. 4-5% einer nicht identifizierten und nicht durch Umkondensieren abzutrennenden Verbindung gewonnen werden.

3.7 Darstellung von Bis(brommethylboryl)-methylamin $\underline{34b}$

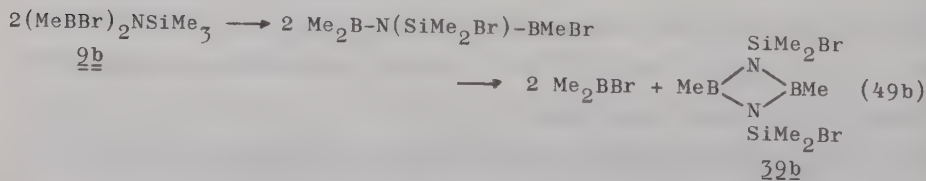
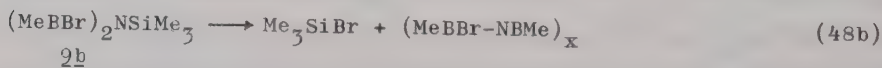
Eine Reaktion von 2 Mol $MeBBr_2$ mit Heptamethyldisilazan führt nicht nach (42b) zu Bis(brommethylboryl)methylamin $\underline{34b}$, sondern nach (43b) zu Hexamethylborazin und Trimethylbromsilan. Somit dominiert

3.8 Thermisches Verhalten der B-funktionellen Diborylamine

34b zerfällt bei 60°C in 3-4 Stunden vollständig zu Hexamethylborazin nach (47b).



Im Gegensatz dazu verleiht die sperrige Trimethylsilylgruppe allen N-SiMe₃-funktionellen Diborylaminen eine außergewöhnlich hohe thermische Stabilität. So zersetzen sich alle Diborylamine (XMeB)₂NSiMe₃ weder bei 100°C in 4-5 Stunden noch bei kurzfristigem Erhitzen auf 150°C. Um trotzdem zu Hinweisen über die Zerfallsprodukte und damit auf den Zerfallsmechanismus dieser Diborylamine zu kommen, wurde 9b 2,5 Stunden bei 180-190°C zersetzt. Die dabei entstehenden leichtflüchtigen Produkte wurden während des Erhitzens abdestilliert und in einer auf -78°C gekühlten Vorlage kondensiert. Die NMR-Analyse zeigte, daß sich ein Gemisch von Me₂BBr und Me₃SiBr im Molverhältnis 74:26 gebildet hatte. Me₃SiBr kann der üblichen Zerfallsreaktion von B-halogenierten Silylaminoboranen nach (48b) (siehe Kap. 2) zugeschrieben werden (48b). Me₂BBr kann nach (45b) entstanden sein, einer Reaktion, die in der Umsetzung (47b) eine Analogie hätte.



Aus dem z.T. verkohlten Rückstand dieser Zersetzungsreaktion wurde eine kristalline Verbindung isoliert. Durch ihre ¹¹B- und ¹H-NMR-

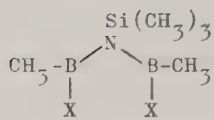
Spektren wurde sie als das Diazadiboretidin $(\text{MeBNSiMe}_2\text{Br})_2$ (39b) identifiziert, zu 30% verunreinigt mit mehreren nicht identifizierten Verbindungen.

3.9 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

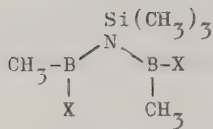
3.9.1 ^1H -NMR-Untersuchungen

Rotationsbarrieren

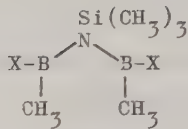
Die BN- π -Bindung in Diborylaminen ist im Vergleich zu Monoaminoboranen geschwächt ¹⁸⁾. Dies liegt formal daran, daß nur ein p_z -Elektronenpaar des Stickstoffs zum "Auffüllen" der Elektronenlücke an zwei Boratomen zur Verfügung steht. Damit kann die π -Bindungsordnung maximal den Wert 0.5 erreichen. Somit bleiben die B-Atome arm an Elektronen. Ihre Elektronenpaarakzeptoreigenschaften werden zwar durch Einführen von Halogen oder der CH_3Si -Gruppe verändert, aber sicher nicht gravierend. Eine Schwächung der BNB-Bindungen könnten π -Elektronendichte spendende Substituenten, wie die R_2N -Gruppen, hervorrufen. Dem liegt die Überlegung zugrunde, daß das freie Elektronenpaar der R_2N -Gruppe die B-Atome elektronisch absättigt und dadurch der Diborylaminstickstoff "entlastet" wird. Bei maximaler Überlappung wäre jeder B-N-Bindung eine Bindungsordnung von $1.5^{18)}$ zuzuschreiben. Der tatsächliche Wert wird allerdings niedriger liegen, da eine planare Anordnung aller Gerüstatome sterischer Effekte wegen kaum zu realisieren sein dürfte. Somit ist es durchaus verständlich, daß statt der 4 BCH_3 - und der 3 SiCH_3 -Signale für die bei gehinderter Rotation um die BN-Bindung zu erwartenden Isomere I-III jeweils nur ein Signal im ^1H -NMR-Spektrum auftritt, trotz Erniedrigung der Meßtemperatur bis -60°C .



I



II

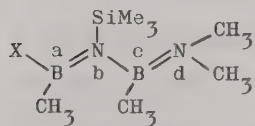


III

X=Cl, Br, OMe, NMe₂, SMe

Während Diborylamine des Typs $(\text{CH}_3\text{BX})_2\text{NSiMe}_3$ (X=Cl, Br, SCH₃) als Aminoborane mit Elektronunterschub schwache B-N-Bindungen aufweisen, sind, vom elektronischen Standpunkt her gesehen, Diborylamine des Typs $\text{XBMe-N}(\text{SiMe}_3)\text{-BMe-NMe}_2$ (X=Cl, Br, SMe) mit Monoaminoboranen vergleichbar (B:N=1:1). Ihre BN- π -Bindungen sollten dementsprechend stärker sein. Diesem Verbindungstyp kann man auf Grund spektroskopischer Daten die Verbindung mit X=OMe zuordnen, obwohl eine BO- π -Bindung möglich ist.

Eine Frage erhebt sich bei diesen Verbindung vom Typ IV: Stellt



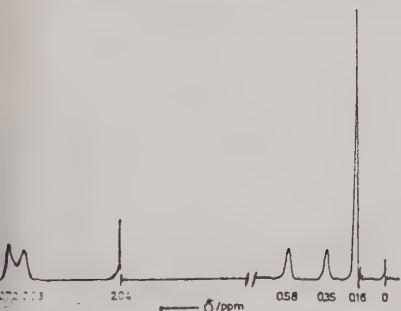
IV

sich das Molekül so ein, daß durch maximale Überlappung der p_z -Orbitale von B- und N-Atomen ein Dien-analoges π -System resultiert oder erfolgt eine 90°-Verdrillung um die N^bB^c -Bindung von IV, die zu zwei voneinander elektronisch isolierten

BN- π -Systemen führt? Im Falle einer Delokalisation der π -Elektronen über drei Bindungen sollte man schwache N^dB^c - und N^bB^d - π -Bindungen erwarten und in Analogie zu $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ keine Aufspaltung der NCH_3 -Signale in den ¹H-NMR-Spektren. Im zweiten Falle sollten die π -B^cN^d-Bindung analog dem Monoaminoborane sein und somit wären mindestens zwei CH_3N -Signale zu erwarten. Bei 30°C trifft die zweite Möglichkeit zu. Man beobachtet nämlich zwei Signale für die NCH_3 -Protonen. Aus den Koaleszenztemperaturen und den maximalen Signalaufspaltungen der beiden NCH_3 -Signale errechnet⁶²⁾ sich ein $G^*_{(\text{BN})}$ von 17-21 Kcal/Mol

(siehe weiter unten) für $\text{Me}_2\text{NBMe-NSiMe}_3\text{-BMeX}$ - Verbindungen

$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}, \text{SMe}$. Abb. 1b gibt für $\text{X}=\text{SMe}$ als typisches Beispiel



das ^1H -NMR-Spektrum einer solchen Verbindung wieder. Aus diesem erkennt man auch, daß die Rotation um die $\text{B}^{\text{a}}\text{N}^{\text{b}}$ -Bindung bei der Meßtemperatur von 30°C nicht gehindert ist, da sonst zwei Signale

Abb. 1b: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{MeSBMe-N(SiMe}_3\text{)-BMe-NMe}_2$ (27b) in CH_2Cl_2

für die XBCH_3 und SiCH_3 -Protonen auftreten müßten. Der maximale Abstand der beiden Signale (a,b) für die nicht-

äquivalenten Gruppen nimmt geringfügig zu, je acider die Gruppe CH_3BX (siehe Werte der Tabelle 2b) wird. Im gleichen Maße steigt auch der $\text{G}^*_{(\text{BN})}$ -Wert für die Aktivierungsenergie der Rotation um diese BN-Bindung. Bei den Verbindungen mit $\text{X}=\text{OMe}$ und SMe erfolgt selbst bei einer Erniedrigung der Meßtemperatur bis zu -55°C kei-

X	OMe	SMe	Cl	Br
T [$^\circ\text{C}$]	43	52	96	113
ν_{max} [Hz]	5.0	5.55	6.50	7.50
$\text{G}^*_{(\text{B})}$ [$\pm 1 \text{ Kcal/Mol}$]	17.0	17.5	19.8	20.6

Tab. 2b Koaleszenztemperaturen (T) der ^1H -NMR-Spektren und Aktivierungsparameter der $-\text{MeBNMe}_2$ -Bindung von $\text{Me}_2\text{N-BMe-N(SiMe}_3\text{)-BMeX}$

ne weitere Aufspaltung der bei 30°C beobachteten Signale. Bei 23b (Abb.2b) und 31b' (Abb.3b) beobachtet man ebenfalls Signalaufspaltungen für die Protonen der $\text{CH}_3\text{BBr-}$, $\text{CH}_3\text{B(NMe}_2\text{)-}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N-}$ Gruppen.

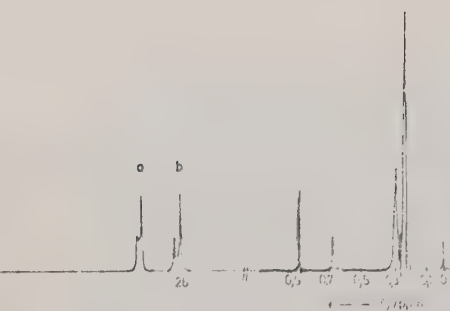


Abb. 2b: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{MeBrN}(\text{SiMe}_3)\text{-BMe-NMe}_2$ (23b) bei -60°C in CH_2Cl_2

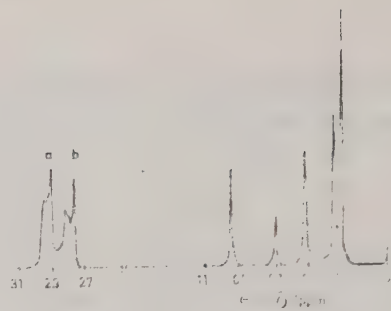
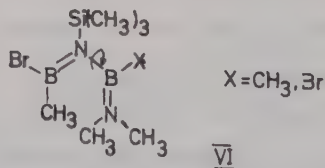
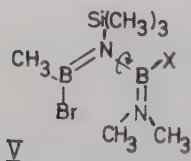


Abb. 3b: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{MeBrB-N}(\text{SiMe}_3)\text{-BBR-NMe}_2$ (31b) bei -60°C in CH_2Cl_2

Diese Aufspaltung der Signale resultiert jedoch aus dem Einfrieren der Rotation der $\text{BrBCH}_3\text{-NSi}$ -Bindung. Die Verbindungen 23b und 31b liegen somit in den Isomeren V und VI vor. Aus den Koaleszenztemperaturen von -12°C für 23b und -14°C für 31b und unter Berücksichtigung von $\Delta\nu_{\text{max}}$ und der Isomeren-Population von $\text{V:VI} = 1.8:1$ bzw. $2.65:1$ errechnet sich⁶²⁾ ein $\Delta G_{(\text{BNSi})}^*$ von 13.7 bzw. 14.5 kcal/mol für die $\text{BrB}(\text{CH}_3)\text{B-NSi}$ -Bindung. Obwohl die Untersuchungen als nicht abgeschlossen gelten dürfen, folgt dennoch, daß man Diborylamine vom



Typ $\text{XBMe-N}(\text{SiMe}_3)\text{-BMe-NMe}_2$ als zwei nicht oder nur sehr schwach miteinander in Wechselwirkung stehende Aminoboran-Einheiten aufzufassen hat. Inwieweit hier die sterisch anspruchsvolle Me_3Si -Gruppe verantwortlich ist, läßt sich zur Zeit noch nicht mit Sicherheit abschätzen.

Chemische Verschiebungen

Tab. 3b: ^1H -NMR-Daten (δ -Werte) von Diborylaminen bei 30°C in CH_2Cl_2

$\text{H}_3\text{CBX}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]-\text{BCH}_3\text{X}$							
Nr.	X	CH_3Si	CH_3BX	CH_3BY	CH_3O	CH_3S	CH_3N
<u>34b</u>	$\text{Br}^{\text{a)}$	-	1.15	-	-	-	3.35
<u>29b</u>	Cl	0.30	0.86	-	-	-	-
<u>9b</u>	Br	0.358	1.10	-	-	-	-
<u>32b</u>	$\text{Br}^{\text{b)}$	0.90	1.15	-	-	-	-
<u>21b</u>	OCH_3	0.125	0.30	-	3.54	-	-
<u>20b</u>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.10	0.35	-	-	-	2.57
<u>22b</u>	SCH_3	0.26	0.71	-	-	2.08	-

	X	Y	$\text{H}_3\text{CBX-N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]-\text{BCH}_3\text{Y}$					
<u>25b</u>	Cl	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.20	0.58	0.35	-	-	2.704 2.596
<u>23b</u>	Br	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.23	0.75	0.38	-	-	2.724 2.616
<u>31b'</u>	Br	$\text{N}(\text{CH}_3)_2/\text{Br}^{\text{c)}$	0.32	0.85	--	-	-	2.908 2.692
<u>26b</u>	OCH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.06	0.11	0.29	3.47	-	2.677 2.643
<u>27b</u>	SCH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.16	0.58	0.35	-	2.04	2.726 2.634
<u>24b</u>	Br	OCH_3	0.23	0.85	0.46	3.58	-	-
<u>28b</u>	Br	SCH_3	0.31	0.91	0.83	-	2.09	-
<u>30b</u>	Cl	$\text{Cl}_2^{\text{d)}$	0.37	1.03	-	-	-	-

a) NCH_3 statt $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$

b) $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}$ statt $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

c) $\text{BN}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ statt BCH_3Y

d) BCl_2 statt BCH_3Y

Das ^1H -NMR-Signal der CH_3N -Protonen in 34b ist erwartungsgemäß stark zu tieferem Feld verschoben im Vergleich zum Pentamethyl-diborylamin ($\Delta^1\text{HNCH}_3 = 0.49\text{ppm}$).

Die chemische Verschiebung der Protonen der Trimethylsilylgruppe von Verbindungen des Typs $\text{CH}_3\text{BX}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{BCH}_3\text{Y}(\text{X})$ korreliert gut mit jener der CH_3BX -Protonen (Tab.3b) wie Abb.4b lehrt. Hingegen wurden die Protonenresonanzsignale der CH_3BY -Gruppe nicht mit jenen der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe korreliert, da diese Gruppe weniger "acid" ist und durch das "freie Elektronenpaar" des Diborylaminstickstoffs weniger abgesättigt wird. Somit wird die elektronische Abschirmung der CH_3Si -Protonen maßgebend von der CH_3BX -Gruppe beeinflusst.

Korreliert man die $\delta^1\text{H}$ -Werte der BCH_3 -Protonen mit den SiCH_3 -Werten

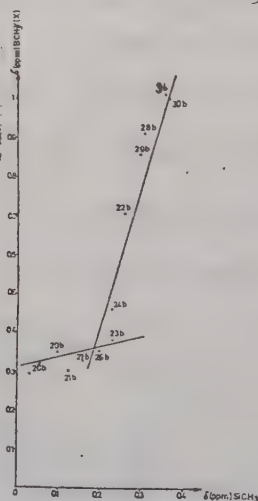
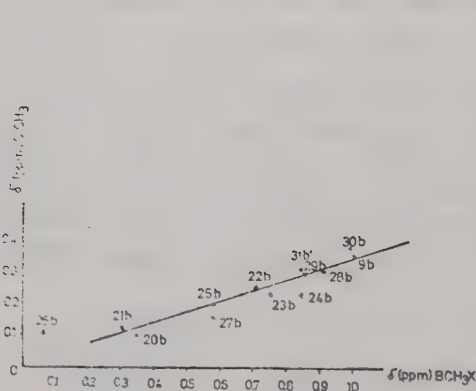


Abb. 4b: Korrelation von $\delta^1\text{H}$ BCH_3X und SiCH_3 bei $\text{CH}_3\text{BX}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]-\text{BCH}_3\text{Y}(\text{X})$ -Verbindungen

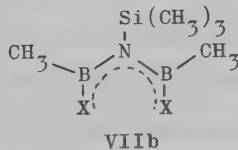
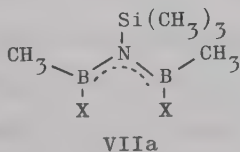
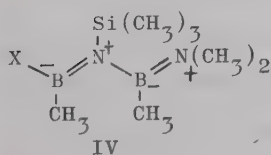
Abb. 5b: Korrelation von $\delta^1\text{H}$ $\text{BCH}_3\text{Y}(\text{X})$ und SiCH_3 bei $\text{CH}_3\text{BX}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]-\text{BCH}_3\text{Y}(\text{X})$ -Verbindungen

so, daß im Falle von $\text{X} = \text{Y}$ der $\delta^1\text{H}$ -Wert der weniger "π-aciden" Grup-

pierung BCH_3Y berücksichtigt wird (Abb.5b), dann findet man einen flachen Anstieg der Korrelations-Geraden nur dann, wenn die Gruppen Y gute π -Donoren, wie NMe_2 und OMe sind. Tragen beide B-Atome schlechte π -Donor-Substituenten, so erfolgt ein steiler Anstieg der Geraden. Dieses zunächst überraschend scheinende Ergebnis (starke Abhängigkeit der SiCH_3 -Verschiebung von guten π -Donoren am B-Atom) erklärt sich zwanglos durch die Überlegung, daß bei steigender Acidität der Borylgruppen die Beanspruchung des "freien Elektronenpaares" des Diborylaminstickstoffs und die damit verbundene Entschirmung der SiCH_3 -Protonen sehr rasch einen Sättigungswert erreicht (zum Vergleich $\delta^1\text{H Me}_3\text{SiCl} = 0.4\text{ppm}$ in CH_2Cl_2) und somit nur eine kleine "Restelektronendichte" für weitere Veränderungen zur Verfügung steht. Erwartungsgemäß sind die CH_3Si -Protonen in 30b am schlechtesten abgeschirmt ($\delta^1\text{H SiCH}_3 = 0.37$). Die ^1H -NMR-Signale der CH_3B -Protonen liegen innerhalb des erwarteten Bereichs, sie sind stets tieffeldverschoben im Vergleich zu den analogen Dimethylaminoborane $\text{CH}_3\text{BX-N(CH}_3)_2$.

3.9.2 ^{11}B und ^{14}N -NMR-Untersuchungen

Nach den ^1H -NMR-Untersuchungen wird die Struktur der Diborylamine vom BBN-Typ am besten durch die Grenzstruktur IV wiedergegeben, während symmetrisch substituierte Diborylamine je nach B-Substitution einer Struktur vom Typ VIIa ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{SMe}$) bzw. VIIb ($\text{X}=\text{OMe}, \text{NMe}_2$) zuzuordnen ist.



In Übereinstimmung mit diesen Modellen stehen die ^{11}B -Daten. So findet man für den Verbindungstyp $\text{XBMe-NSiMe}_3\text{-BMe-NMe}_2$ zwei $\delta^{11}\text{B}$ -Werte, die zwei weitgehend π -elektronisch-isolierten BN-Einheiten entsprechen (Tab.4b). Die erwartete Tieffeldverschiebung der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte dieser Verbindungen im Vergleich zu Aminoboranen des Typs

Tab. 4b: $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{14}\text{N}$ -Werte (in ppm) von $\text{XBMe-NSiMe}_3\text{-BMe-NMe}_2$ -Diborylaminen im Vergleich zu den Werten von den analogen XBMe-NMe_2 -Verbindungen sowie Δ -Werte

X	$\delta^{11}\text{B}$		$\Delta^{11}\text{B}$		$\delta^{14}\text{N}$		$\Delta^{14}\text{N}$ [ppm]	
	MeBX	MeBXNMe ₂ ⁹⁰⁾	Me ₂ NBMe-	MeB(NMe ₂) ₂	NSiMe ₃	MeBXNMe ₂ ⁹¹⁾		
<u>25b</u> Cl	41.0	38.5 ^{d)}	2.5	38.7	33.5	5.2	-249	-298 ^{c)} 49
<u>22b</u> Br	39.5	37.8	1.7	39.5	33.5	6.0	-239	-280 41
<u>26b</u> OMe	34.3	31.8	2.5	39.2	33.5	5.7	-282	-325 43
<u>20b</u> NMe ₂	36.2	33.5	2.7	36.2	33.5	2.7	-291	-337 48
<u>27b</u> SMe	47.5	43.6	3.9	38.7	33.5	5.2	-249	-292 43
<u>31b'</u> Br	42.6	37.8	4.4	30.5 ^{a)}	27.6 ^{b)}	2.9	-	-280 ^{b)} -

a) Wert für die $\text{BrB(NMe}_2\text{)}$ -Gruppierung

c) Wert für EtBCl-NMe_2

b) Werte für $\text{BrB(NMe}_2\text{)}_2$

d) $\delta^{14}\text{N}$ -Wert für die Me_2N -Gruppe bei 273ppm

XBMe-NMe_2 bewegt sich für die XBMe -Gruppe zwischen 1.7 (23b) und 4.4ppm (31b'), während für das die Me_2N -Gruppe tragende B-Atom eine Tieffeldverschiebung von 2.9 (31b') und 6ppm (23b) im Vergleich zu $\text{MeB(NMe}_2\text{)}_2$ bzw. $\text{BrB(NMe}_2\text{)}_2$ beobachtet wird. Diese Tieffeldverschiebung der MeBNMe_2 -Gruppe im Vergleich zu $\text{MeB(NMe}_2\text{)}_2$ ist stets größer als für die MeBX -Gruppierung. Dies ist auf den -I-Effekt der Substituenten X und seinen Einfluß auf die BN- π -Bindung zurückzuführen. 31b' bildet eine Ausnahme, da das die Me_2N -Gruppe tragende B-Atom durch den Br-Substituenten den -I-Effekt der MeBBr -Gruppe ausgleicht, zusätzlich aber durch die elektronegative Me_2N -Gruppe σ -Elektronen aus der MeBBr-NSi -Bindung entzogen werden.

Die ^{14}N -NMR-Signale der Me_2N -Gruppe sind wie erwartet breit und außer 25b nicht von den viel schärferen Me_3SiN -Signalen eindeutig getrennt. Die Tieffeldverschiebung um 45ppm im Vergleich zu XBMe-NMe_2 ist wahrscheinlich auf den sterischen Effekt der sperrigen $\text{Me}_3\text{Si-}$ und $\text{MeB(NMe}_2\text{)}_2$ -Gruppen (vgl. die Diskussion in Kap. 4) zurückzuführen.

Tab. 5b: ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Daten von Diborylaminen des Typs $(\text{XMe})_2\text{NSiMe}_3$ sowie Vergleichsverbindungen des Typs MeBX-NMe_2

		$\delta^{11}\text{B}$		$\Delta^{11}\text{B}$	$\delta^{14}\text{N}$		$\Delta^{14}\text{N}$
		MeBX-	MeBX-NMe ₂		NSiMe ₃	MeBX-NMe ₂	
	Me ^{a)}	58.0	44.6	13.4	-250	-296	46
<u>34b</u>	Br ^{a)}	52.0	37.8	14.2	-235	-280	45
<u>29b</u>	Cl	50.9	38.5	12.4	-218	-298	80
<u>9b</u>	Br	50.0	37.8	12.2	-219	-280	61
<u>32b</u>	Br ^{b)}	51.1	37.8	13.3	-211	-280	69
<u>21b</u>	MeO	38.3	31.8	6.5	-264	-325	61
<u>20b</u>	Me ₂ N	36.2	33.5	2.7	-291	-337	46
<u>22b</u>	MeS	55.6	43.6	12.2	-243	-292	49

a) NMe statt NSiMe₃

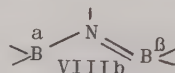
b) Me₂SiBr statt NSiMe₃

Der Tabelle 5b entnimmt man die ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Daten für die symmetrischen Diborylamine VIIa und VIIb. Im Vergleich zu den analogen Aminoboranan XMe-NMe_2 beobachtet man eine Tieffeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Signale für den Typ VIIa von ca. 12.5ppm. Mit 6.5ppm bei 21b und nur 2.7ppm bei 20b findet man bei Diborylaminen, deren B-Atome π -Donor-Substituenten tragen, eine vergleichsweise geringe Tieffeldverschiebung. Überraschenderweise liegt mit 52.0ppm das ^{11}B -NMR-Signal von 34b um 2ppm bei tieferem Feld als das der analogen Me_3SiN -Verbindung 9b. Die Ursache dieses Effektes ist auch in Hinblick auf das nur 2.4ppm tieffeldverschobene ^{11}B -Signal von 20b im Vergleich zu $(\text{Me}_2\text{NBMe})_2\text{NH}^{18)}$ nicht klar erkennbar. Ob der starke σ -Elektronenschub der Me_3Si -Gruppe eine bessere Absättigung als bei 34b (der stark π -aciden B-Atome) durch das "freie Elektronenpaar" des Diborylaminstickstoff ermöglicht, sei dahingestellt. Erwartungsgemäß tieffeldverschoben sind die ^{14}N -Signale dieser Diborylamine im Vgl. zu den entsprechenden Aminoboranan.

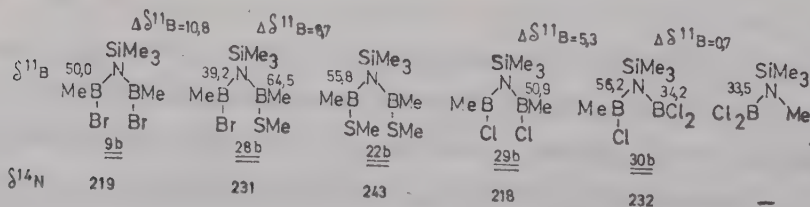
Mit $\Delta^{14}\text{N}=80\text{ppm}$ bezogen auf ClBEt-NMe_2 beobachtet

man bei 29b den stärksten Effekt. Der gleichzeitige Abzug der π -Elektronendichte durch zwei Borylgruppen aus dem Diborylaminstickstoff sowie der sterische Einfluß der sperrigen Me_3Si -Gruppe erklärt diesen Befund befriedigend.

Diborylamine, die am B-Atom verschiedene nicht π -donorfähige Gruppen oder Atome tragen, sind von besonderem Interesse. Die Frage, die sich bei solchen Molekülen stellt, ist, ob ihre Bindungs-Verhältnisse besser durch Modell VIIla oder VIIlb wiedergegeben werden können unter der Annahme, daß das B^β -Atom " π -acider" ist als das B^α -Atom. Eine Information zu diesem Problem war von ^{11}B -Kernresonanz-Daten zu



erhoffen, denn für den Fall VIIla sollten sich die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für zwei verschiedene Borylgruppen nicht wesentlich von denen der analogen symmetrischen Diborylamine unterscheiden. Dagegen sollte für den Fall VIIlb das B^β -Atom wesentlich besser, das B^α -Atom schlechter abgeschirmt sein, als bei den entsprechenden symmetrischen Diborylaminen. Die ^{11}B -Daten von 28b und 30b sprechen zu Gunsten des Modells VIIlb, denn das ^{11}B -Signal für die MeBBr -Gruppe von 28b ist gegenüber 9b um 10.8ppm zu höherem Feld verschoben, während für die MeB(SMe) -Gruppe eine Tieffeldverschiebung von 8.7ppm im Vergleich mit 22b folgt. Ähnliches gilt auch für 30b, dessen MeBCl -Signal um 5.3ppm



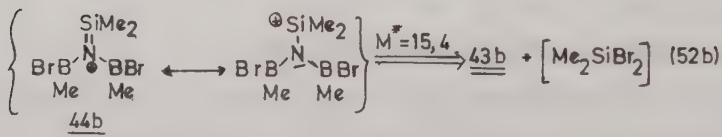
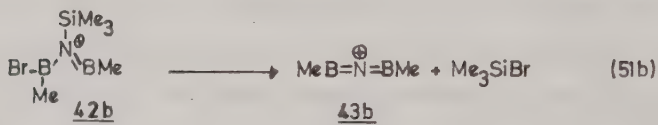
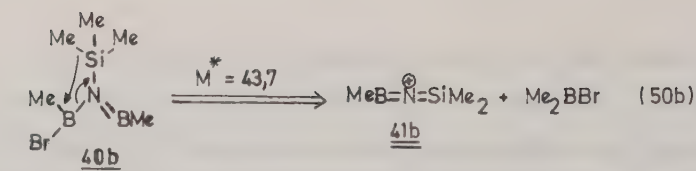
zu tieferem Feld verschoben ist im Vergleich zu 29b, während die Cl_2B -Gruppe nur um 0.7ppm schlechter abgeschirmt wird als in $\text{Cl}_2\text{B-NMe-SiMe}_3$. Auch die Hochfeldverschiebung ($\Delta^{14}\text{N}=14\text{ppm}$) des ^{14}N -Signals von 30b relativ zu 29b bestätigt das Modell VIIIf, denn trotz des stärkeren -I-Effektes bei 30b ist der π -Elektro-
nenabzug aus den Diborylaminstickstoff schwächer als bei 29b.

3.10 Massenspektroskopische Untersuchungen

Je ein Vertreter (9b, 20b und 25b) der hier vorgestellten Diborylamine mit den Gerüsten B=N=B , N=B=N=B=N und N=B-N=B wurde massenspektroskopisch untersucht. Charakteristisch für alle Verbindungen ist das Fehlen intensiver Molekülionen. Sie fehlen bei 9b gänzlich. Das Isotopenmuster entnimmt man somit besser den relativ intensiven (M-CH_3) -Ionen. Das CH_3 -Radikal wird aus der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe des Molekülions abstrahiert und nicht aus den CH_3B - oder $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe. Dies folgt aus den Übergängen von $m=283$ zu 66 bei 9b (Abb.6b und Schema A), von 212 zu 143, 114 und 98 bei 20b (Abb.7b und Schema B) sowie von 203 nach 105, 98, 70 und 127 bei 25b, (Abb.8b und Schema C).

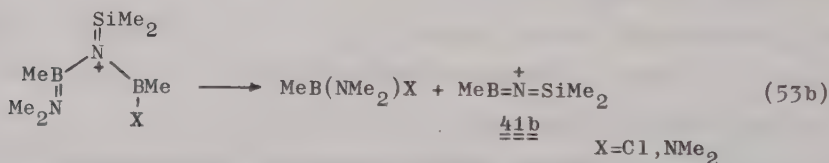
Der massenspektroskopische Abbau von 9b weist Ähnlichkeiten mit dessen thermischem Zerfall auf. So beobachtet man bei den durch $M^*=43.7$ gesicherten Übergang (50b) eine Methylierung, die zur Ablösung von Me_2BBr führt. Diese Reaktion (49b) ist analog zur Methylierung der MeBBr -Gruppe in 40b.

Im MS von 9b tritt Me_3SiBr auf. Obwohl nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, daß es sich nicht um ein Hydrolyseprodukt von 9b handelt, kann man - zumindest das Entstehen eines Teils davon - dem zur Reaktion (48b) analogen Abbau von 42b zu 43b zu-



schreiben. Auch der mit $M^* = 15.4$ gesicherte Abbau von 44b zu 43b (52b) ist dem gleichen Reaktionstyp (51b) zuzuordnen.

Eine Fragmentierung, die ebenfalls bei der thermischen Zersetzung denkbar wäre, wird beim massenspektrometrischen Abbau von 20b und 25b beobachtet (53b); daß es sich jedoch bei den dabei entstehen-



den $\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ und $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ nicht um Spuren einer thermischen Zersetzung dieser Moleküle handelt, beweist der für $\text{X} = \text{Cl}$ durch $M^* = 47.3$ gesicherte Abbau.

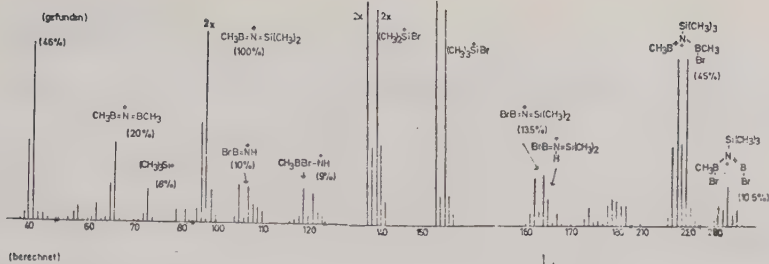


Abb. 6b: MS von 9b

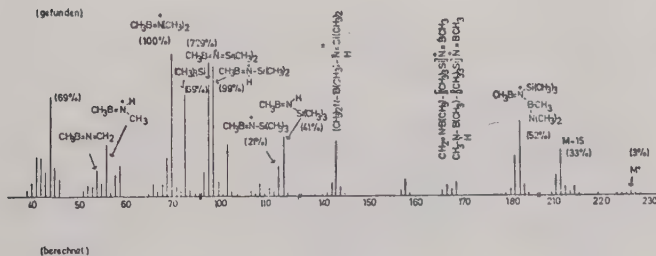


Abb. 7b : MS von 20b

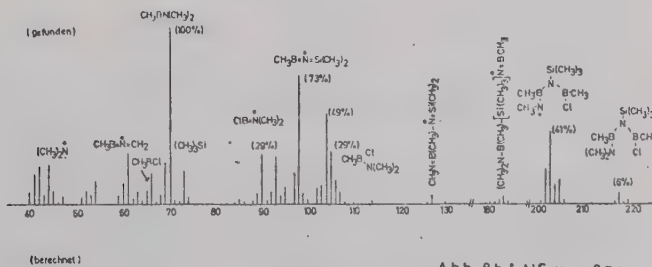
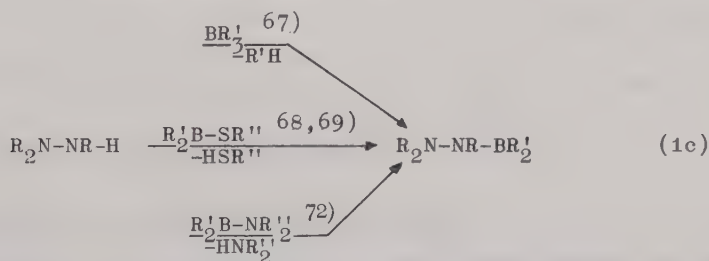


Abb. 8b : MS von 25b

4 Diborylhydrazine

4.1 Einleitung

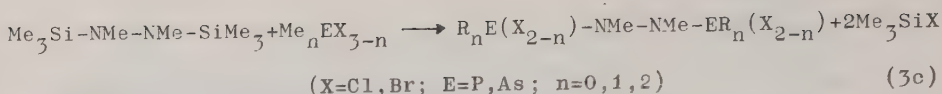
Sukzessives Ersetzen von Hydrazin H-Atomen durch Borylgruppen führt zu der Verbindungsklasse der Borylhydrazine⁶⁶⁾. Je nach Borylsubstitutionsgrad spricht man von Monoboryl-Diborylhydrazinen usw. Bei den Diborylhydrazinen unterscheidet man zwischen symmetrisch substituierten N,N'-Diborylhydrazinen und asymmetrisch-substituierten N,N -Diborylhydrazinen. Bis jetzt sind nur Vertreter von Mono- und Diborylhydrazinen bekannt. Die Synthese der Monoborylhydrazine erfolgt im allgemeinen durch Reaktion von Hydrazinen mit Boranen, gemäß Reaktionsschema (1c):



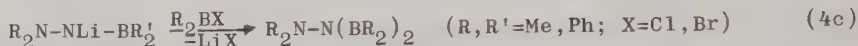
Symmetrische Diborylhydrazine bilden sich analog (1c) bei der Umsetzung von RNH-NHR mit 2Mol Boran-Derivat. Dabei führt die Mercaptolyse von Hydrazinen über die nicht isolierte Zwischenstufe des Monoborylprodukts direkt zu den symmetrischen N,N'-Diborylhydrazinen und zwar unabhängig von der gewählten Stöchiometrie⁶⁹⁾



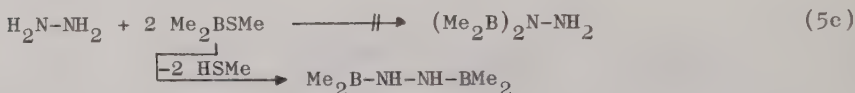
Gleiches gilt für die Phosphinierung⁷¹⁾ oder Arsenierung⁷¹⁾ von $\text{Me}_3\text{SiNMe-NMeSiMe}_3$. Hier führte der Ansatz von einem Mol EX_3 über Silazanspaltung direkt zu den symmetrischen Produkten, während die Hälfte des eingesetzten Hydrazins nicht angegriffen wird:



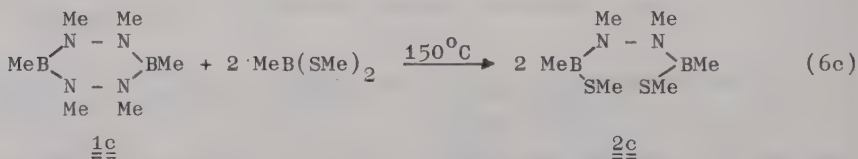
Besteht die Möglichkeit zur zweifachen Borylierung des gleichen N-Atoms, z.B. bei $\text{H}_2\text{N-NR}_2$, so gelingt diese nur über die Metallierung^{72, 16)} des Monoborylintermediats:



Doppelte Borylierung des Hydrazins führt immer zu den symmetrischen Produkten. Asymmetrische Produkte konnten in keiner Phase dieser Reaktion nachgewiesen werden, wie die Borylierung mit Me_2BSMe zeigte⁶⁹⁾:

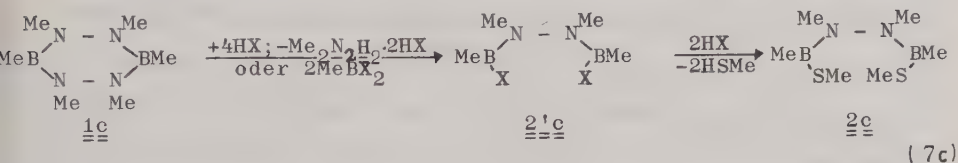


Versuche zur Darstellung von Bor-funktionellen Diborylhydrazinen aus BX_3 ($\text{X}=\text{Hal}$) scheiterten bisher. Produkte der unübersichtlich verlaufenden Reaktionen sind R_2NBX_2 und $(\text{XBNR})_3$ ⁷³⁻⁷⁶⁾. Jedoch gelang D.NÖLLE vor kurzem die Darstellung von 2c über die Spaltung von Hexamethyltetrazadiborin 1c mit $\text{MeB}(\text{SMe})_2$ ⁶⁹⁾ nach (6c) und damit die Isolierung des ersten Vertreters eines B-funktionel-



len Diborylhydrazins vom Typ XBR-NR-NR-BRX . Allerdings scheiterten die Versuche, durch Umsetzung von 2c mit HX ($\text{X}=\text{Hal}$) weitere Ver-

treter dieser Verbindungsklasse zu erhalten. Ebenfalls gelang die Synthese von 2'c aus 1c mit MeBX_2 oder HX nach (7c)

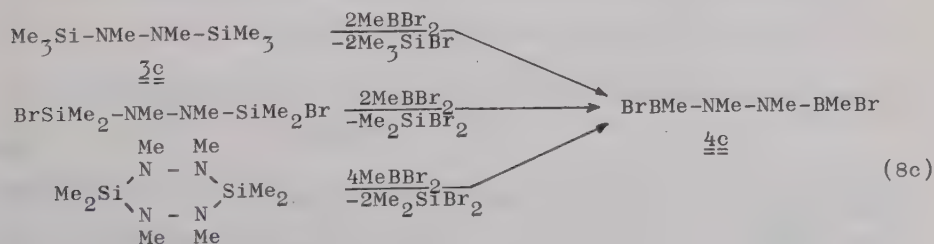


Es galt daher, neue Wege zur Synthese weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse zu finden. Insbesondere waren B-Halogen-Derivate von Interesse, um über spektroskopische Daten Auskunft über mögliche Analogien zu den Aminoboranen des Typs R_2NBRX aufzufinden. Darüber hinaus sollten diese Diborylhydrazine als Modelle zur Aufklärung der thermolytischen Zersetzung dienen.

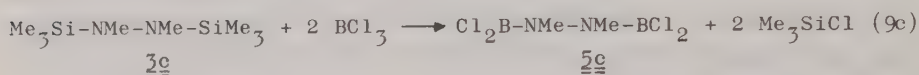
4.2 B-funktionelle Diborylhydrazine

4.2.1 Darstellung über die Silazanspaltung

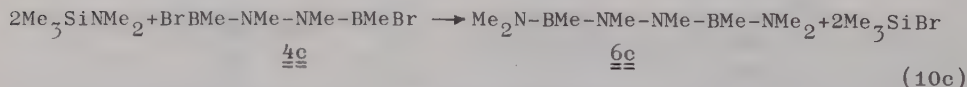
Wie bereits in den Kapiteln 2 und 3 dargelegt, eignet sich die Silazanspaltung hervorragend zur Darstellung von BN-Systemen. Es war somit naheliegend, Silylhydrazine in Borylhydrazine umzuwandeln. Tatsächlich konnte aus Silylhydrazin unter schonenden Bedingungen (-78°C , verdünnte CH_2Cl_2 -Lösungen) 1,2-Bis(brommethylboryl)-1,2-dimethylhydrazin (4c) dargestellt werden.



Diese Reaktionen werden von einer mehr oder minder starken Blaufärbung der Lösung begleitet, Hinweis auf vermutlich auftretende Redoxprozesse. Dieses intensive Blau wurde öfter bei der Borylierung von Hydrazinen beobachtet und ist auf die Bildung von Radikalkationen zurückzuführen ⁷⁰⁾. Aus 3c und einem Überschuß an BCl₃ gewinnt man das extrem hydrolyseempfindliche 1,2-Bis(dichlorboryl)-1,2-dimethylhydrazin 5c, das bei Raumtemperatur eine gerin-

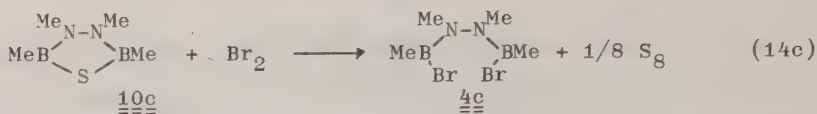


ge Dimerisationstendenz zeigt. Dimeres 5c kristallisiert in kurzen Nadeln. Erwärmen eines Monomeren-Dimeren-Gemisches auf ca. 30°C bewirkt das Auflösen der Kristalle. ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren zeigen aber, daß das Dimere zu 5% in der Flüssigkeit enthalten ist. Während bei Umsetzungen nach (8c) praktisch keine Nebenreaktionen beobachtet wurden, entstehen aus 3c und BCl₃ mehrere Nebenprodukte, die aber weder identifiziert noch isoliert werden konnten. Im verstärkten Maße ist dies in der Reaktion von 3c mit BBr₃ unter den gleichen Bedingungen (-78°C; verdünnte CH₂Cl₂-Lösung) der Fall: Außer Me₃SiBr entstanden nur harzartige Produkte, die weder destilliert noch in Lösung gebracht werden konnten. Hingegen erhält man 1,2-Bis(dimethylaminomethylboryl)-1,2-dimethylhydrazin 6c durch Umsetzung von 4c mit Überschuß an Me₃SiNMe₂ nach (10c):

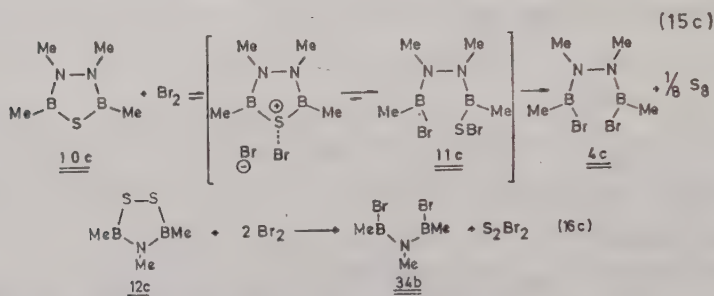


Überraschend verliefen die analogen Umsetzungen von 4c mit Me₃SiOMe oder NaOMe:

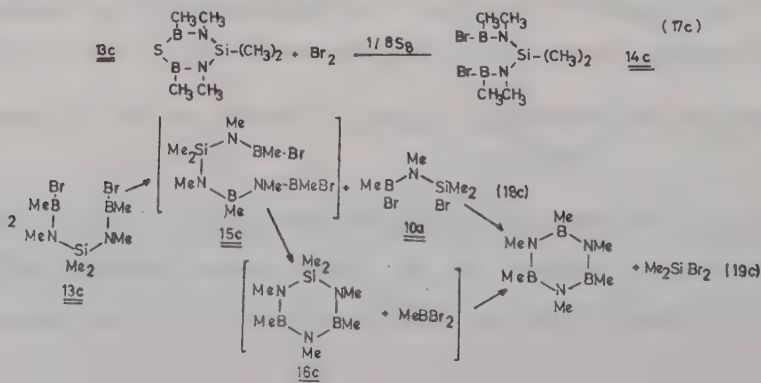
In der Tat kann man 10c durch Umsetzung mit Br_2 in 4c überführen.



Der Angriff des Broms erfolgt spezifisch am Brückenschwefelatom unter Erhalt des Diborylhydrazingerüsts. Wahrscheinlich greift Br_2 unter Bildung eines lockeren S - Br_2 -Addukts am Brückenschwefel an. Anschließend kann die B-S-Bindung über die vermutlich sehr reaktive Zwischenstufe 11c Schwefel abspalten. Die Bromierung von 10c



zu 4c läßt sich auch auf andere B-S-Systeme anwenden. So liefert die Umsetzung von Dithia-aza-diborolan 12c mit 2 Mol Br_2 das Diborylamin 34b nach (16c). Das von der Stöchiometrie geforderte S_2Br_2 wurde jedoch nicht isoliert. Aus dem Silathiaborazin 13c entsteht durch Umsetzung mit Br_2 das thermolabile und daher nur NMR-spektroskopisch charakterisierte 14c, dessen Zerfall offenbar die Stufe von 10a durchläuft (siehe Gleichungen (17c - 19c)).



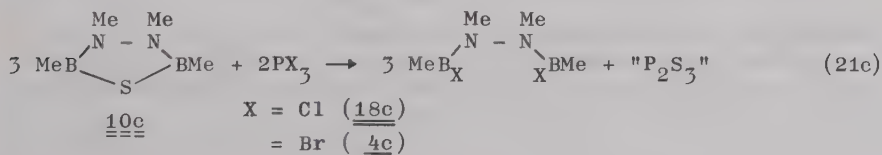
Während das vermutlich entstehende 15c aber NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte, da es offenbar sehr schnell nach (19c) zunächst zum Monosilaborazin 16c⁷⁸⁾ und MeBBr₂ kondensiert, die dann sofort zu Hexamethylborazin und Me₂SiBr₂ weiterreagieren, bleiben ca. 5% von 10a während der ganzen Dauer der Zerfallsreaktion (4 Tage RT, 10proz. CH₂CO₂-Lösung) vorhanden. Unter diesen Bedingungen zerfällt es aber auch zu Hexamethylborazin, wie schon im Kapitel 2 beschrieben worden ist.

Das Trithiadiborolan 17c geht durch einen Brom-Überschuß quantitativ in MeBBr₂ über.

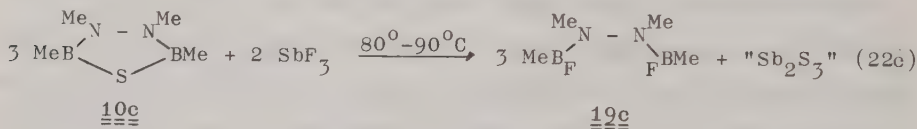


Während 10c, 12c und 13c schon unterhalb Raumtemperatur von Br₂ schnell angegriffen und in die entsprechenden Bromide überführt werden, bedarf die Reaktion nach (20c) zum vollständigen Ablauf zwei Tage bei Raumtemperatur. Hinweise auf Zwischenstufen wie (BrBMe)₂S oder (BrBMe)₂S₂ lieferte die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion nicht. Offenbar werden diese Verbindungen viel schneller von Br₂ angegriffen als 17c selbst.

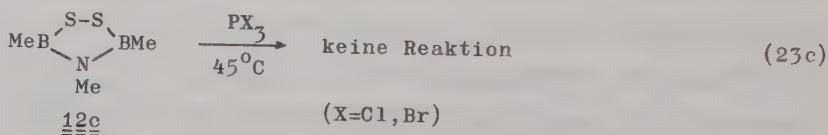
Bei den Reaktionen (13c) und (14c) erfolgt der Angriff des Broms selektiv auf den Schwefel unter Erhalt des B-N-Gerüsts. Analoges gilt auch für Reaktionen dieser Thioverbindungen mit Phosphor- oder Antimonhalogeniden. Beispielsweise kann man 10c mit PCl₃ oder PBr₃ in die Diborylhydrazine 18c bzw. 4c überführen:



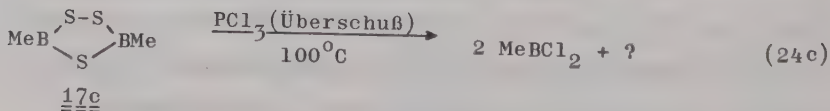
Reaktionen nach (21c) erfordern drastischere Bedingungen (ca. 3 Std. 80-90°C) als die entsprechenden Reaktionen mit Br₂. Dies trifft auch für die Umsetzung von 10c mit SbF₃ zu:



Das bei Reaktionen (21c) amorph ausfallende "P₂S₃" wurde nicht charakterisiert*. Versuche, aus 17c und PBr₃ bzw. PCl₃ bei 45°C und PJ₃ bei 80°C zu halogenierten Diborylaminen zu gelangen, scheiterten, da offenbar die Phosphorhalogenide nicht reaktiv genug sind, um bei dieser Temperatur dieses Ringsystem anzugreifen. Schärfere Bedingungen verbieten sich, da, wie schon im Kapitel 3 beschrieben, die thermische Stabilität der Diborylamine zu gering ist und somit nur die Zerfallsprodukte entstehen würden:



Schließlich zeigten im NMR-Maßstab durchgeführte Versuche, daß man mit PCl₃-Überschuß 17c in MeBCl₂ überführen kann:



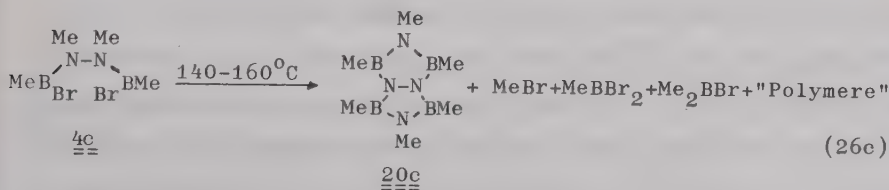
* Weitere Untersuchungen sind notwendig, um zu entscheiden, ob es sich hier um das von der Stöchiometrie geforderte P₂S₃ oder aber um ein Gemisch von P₂S₅ und Schwefel handelt. Freier Schwefel liegt wahrscheinlich nicht vor, da sich bei 120-130°C Ölbadtemperatur und 1 Torr Druck kein Produkt verflüchtigte.

4.3 Thermische Zersetzung von N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(brommethylboryl)hydrazin

Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektren der Diborylhydrazine des Typs XBMe-NMe-NMe-BMeX (X=F, Cl, Br) zeigen, daß die Koaleszenz der NCH₃-Signale bei ca. 150°C liegt. Dieser Befund stimmt mit der von D.NÖLLE gefundenen Koaleszenztemperatur⁶⁹⁾ von 150°C für X=SMe überein. Im Gegensatz zu den F, Cl und SMe-Derivaten beginnt aber bei dieser Temperatur stürmisch die Zersetzung des Bromids unter Gasentwicklung.

Alle neuen B-substituierten Diborylhydrazine sind mehrere Monate bei Raumtemperatur stabil. Sie sind somit thermisch stabiler als die B-substituierten Silylaminoborane (Kap. 2) und etwas instabiler als die B-substituierten N-Silyl-diborylamine (Kap. 3). Starke B-N-Rückbindung sowie die geschwächte antibindende nn-Wechselwirkung der "freien" Elektronenpaare an den Hydrazinstickstoffen erklären diese relativ hohe thermische Stabilität.

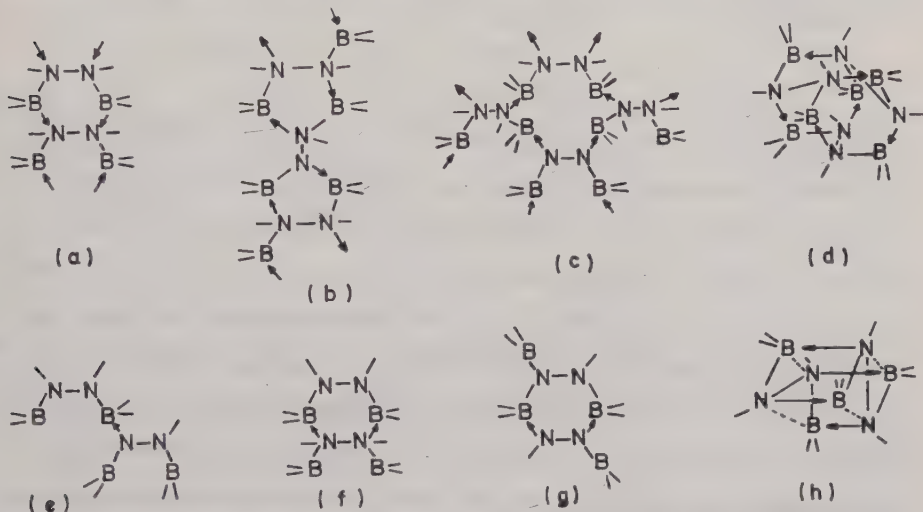
BrMeB-NMe-NMe-BMeBr zersetzt sich jedoch stürmisch zwischen 140 und 160°C. Bei seiner Zersetzung fallen MeBr, MeBBr₂ und Me₂BBr im Molverhältnis von 50:37.3:12.7 an. Aus dem z.T. verkohlten Rückstand wurde der Bicyclus 20c heraussublimiert. Zurück blieben schwarze, zum größten Teil unlösliche, harzartige Stoffe. Diese Befunde gibt Gleichung (26c) qualitativ wieder.



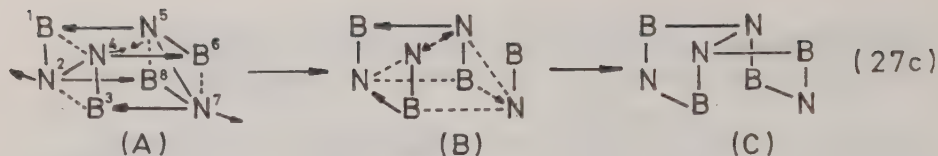
4.3.1 Diskussion von möglichen Zerfallsmechanismen von Diborylhydrazinen

Hydrazine zersetzen sich im allgemeinen unter Spaltung der N-N-Bindung ^{79,80}). Dies kann homo- aber auch heterolytisch erfolgen. Bei den organylsubstituierten Hydrazinen nimmt die thermische Stabilität mit zunehmender Raumbeanspruchung (Zunahme der Radikalstabilität) des Organylrestes im allgemeinen ab. Gleiches wird auch bei π -Elektronendichte-liefernden Substituenten beobachtet ^{79,80}), während mit zunehmend π -Elektronendichte-abziehende Substituenten die Stabilität erhöhen ^{80,81}). Erhöhte thermische Stabilität beobachtet man auch beim Übergang von Hydrazinen zu den entsprechenden Hydraziniumkationen ⁸²). Die thermische Stabilität wird also durch Effekte erhöht, die zu einer Schwächung der nn-Abstoßung führen. In diesem Sinne wirken auch leere p_z -B-Orbitale von Borylgruppen. Der neue Aspekt, der bei den Borylhydrazinen hinzukommt, ist die Polarisierung der Bindungen im Sinne von $\overset{+}{B}=\overset{+}{N}=\overset{-}{N}=\overset{-}{B}$, d.h. es stehen sich zwei gleichsinnig geladene N-Atome gegenüber. Im Unterschied zu Organylboranen nimmt bei Borylhydrazinen die thermische Stabilität mit zunehmender Raumbeanspruchung der B- und N-Substituenten zu ⁸³⁻⁸⁵). Dies läßt vermuten, daß der Zerfall von Borylhydrazinen durch intermolekulare Assoziation eingeleitet wird. Die Struktur solcher Assoziate ist bei Diborylhydrazinen noch unbekannt. Diskutiert werden bänderartige (a,b) und netzartige Polymere ⁶⁹)(c). Aus der Vielzahl der möglichen Oligomere wird hier auf das trimere (d) hingewiesen. Da aus der Pyrolysereaktion (26c) aber 20c in relativ guter Ausbeute isoliert wird, scheint es gerechtfertigt anzunehmen, daß der Zerfall durch eine Dimerisation eingeleitet wird. Die Struktur möglicher Dimerer ist

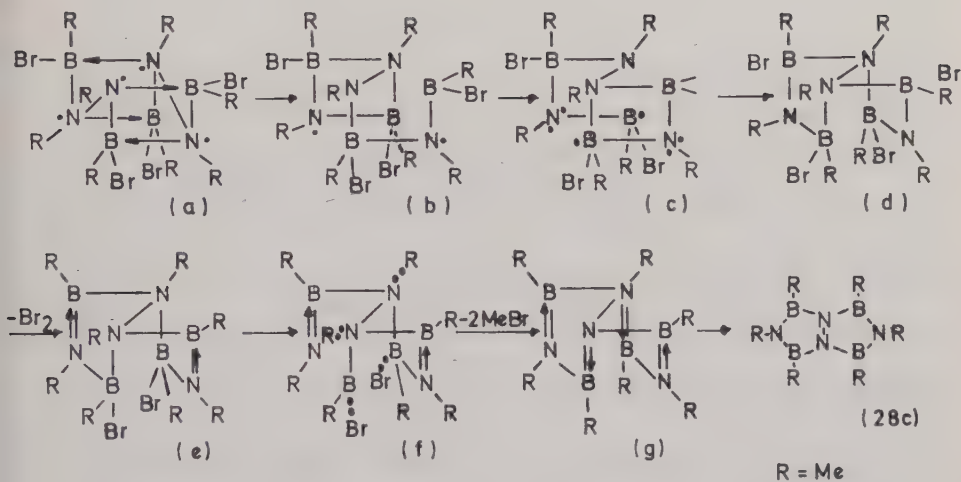
groß. Man kann sie in Gruppen mit verschiedener Zahl von intermolekularen B-N-Verknüpfungen einordnen, solche mit einer, z.B.



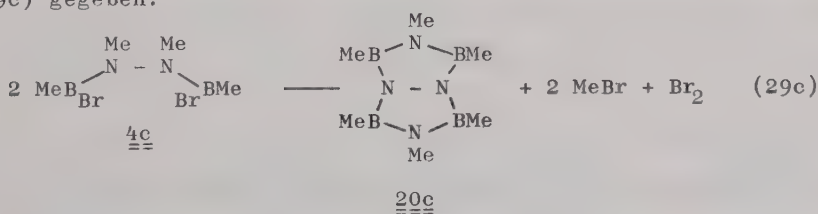
(e), zwei (f), (g) und schließlich mit 4 "intermolekularen Bindungen" wie in (h), die wir für wahrscheinlich halten. In (h) umgeben jeweils drei N-Atome ein B-Atom und jeweils drei B-Atome ein N-Atom. Die elektrostatische Abstoßung zwischen gleichgeladenen Atomen müßte durch den größeren Abstand der Flächendiagonalen ja schwächer sein. Durch diese Anordnung der Atome erreicht man auch eine minimale Bindungsabstoßung, da sich keine Bindungen kreuzen. Wenn man also annimmt, daß die Zersetzung von $\underline{\underline{4c}}$ und die Bildung von $\underline{\underline{20c}}$ tatsächlich über ein Dimeres verläuft, so ist (h) eine Alternative, dessen würfelähnliches BN-Gerüst wir als (A) bezeichnen wollen. Die Deformation dieses Würfels (A) und eine gleichzeitige Umgruppierung der BN und NN-Bindungen sollte zu $\underline{\underline{20c}}$ führen. Von den zahlreichen Wegen, die zu $\underline{\underline{20c}}$ führen, wird nur ein Mechanismus diskutiert.



Ausgehend von (A) könnten sich die N-Atome 2 und 7 in einer Flächendiagonalbewegung in Richtung der Pfeile voneinander entfernen. Dies bewirkt eine Deformation des ganzen Würfels in dem Sinne, daß sich N⁴ und N⁵ in Richtung der Pfeile nähern (vgl. A), N² zieht mit sich B³, das sich dabei von N⁵ zu lösen beginnt. Analoges geschieht mit N⁷ und B⁸. In (B) wird dieser Vorgang mit den gestrichelten Pfeilen verdeutlicht, wobei der besseren Übersicht wegen der Würfel undeformiert gezeichnet wurde. Schließlich führt die Vollendung dieses Vorgangs und die damit verbundenen Bindungsumgruppierungen zu (c), dessen BN-Gerüst dem von 20c entspricht. Dieser Vorgang wird natürlich von der Reaktion der Substituenten begleitet, die der größeren Übersicht wegen nicht in (27c) eingezeichnet wurden. (28c) zeigt diesen Prozess für einen Radikalmechanismus. Obwohl die Reaktion in einem oder wenigen Schritten verlaufen könnte, wird der Vorschlag, um ihn besser verfolgen zu können, in mehreren Schritten diskutiert. Diese müssen nicht unbedingt der tatsächlichen Reihenfolge entsprechen. Der in (27c) unter (A) beschriebene Vorgang führt formal zu einem Tetraradikal (a). Die Schließung der N⁴N⁵-Bindung läßt (b) entstehen. Spaltung der N²B⁸ und B³N⁷-Bindungen führt zu (c). Die neuen Bindungen N²B³ und B⁸B⁷ entstehen unter Bildung des Biradikals (d). In (e) wird die Ablösung der Br-Atome von B¹ und B⁴ gezeigt, die unter Br₂-Abspaltung zu (f) führt. Schließlich wird in (g) die Radikalbildung verdeutlicht, die über Eliminierung von 2 MeBr-Molekülen zu (h=20c) führt.



Somit wäre die Stöchiometrie dieser Zersetzungsreaktion durch (29c) gegeben:



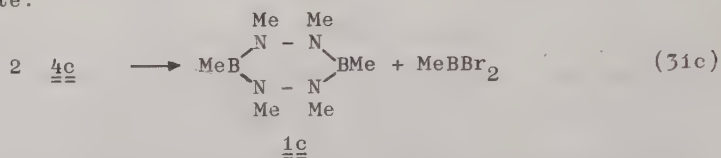
4.3.2 Diskussion der möglicherweise auftretenden Reaktionen bei der Pyrolyse von 4c. Entstehung der "Polymere"

Das bei Reaktion (29c) gebildete Br_2 ist vermutlich für die Bildung der als "Polymere" bezeichneten Produkte von (26c) verantwortlich. Tatsächlich beobachtet man beim Umsetzen einer ver-

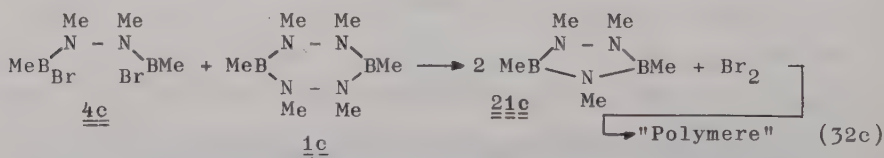
dünnten Br_2 -Lösung mit $\underline{4c}$ bei Raumtemperatur eine langsame Abspaltung von MeBBr_2 unter Bildung von "Polymeren":



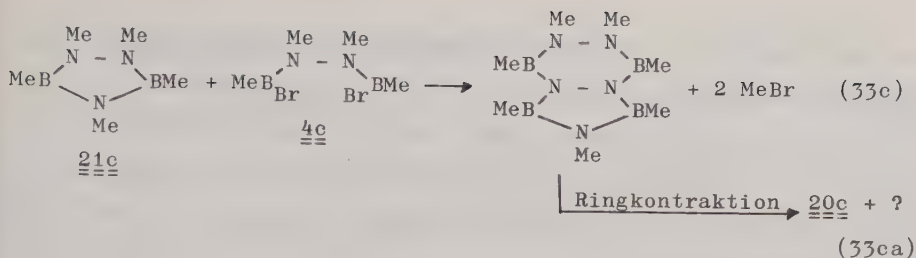
Unter Pyrolysebedingungen verläuft die MeBBr_2 -Bildung nach (30c) vermutlich schnell. Somit kann man die Bildung von MeBBr_2 erklären, das aber auch durch eine intermolekulare Kondensation entstehen könnte:



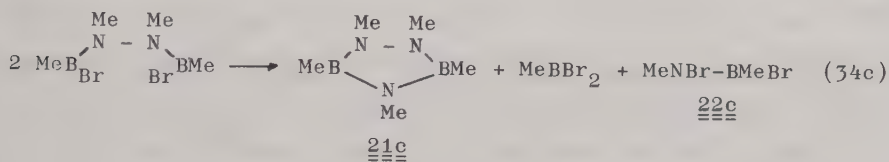
In Hinblick auf Reaktion (32c) und der von D.NÖLLE beobachteten "Polymeren" ⁸⁶⁾ bei Reaktion von $\underline{1c}$ mit MeBBr_2 kommt Reaktion (31c) für die MeBBr_2 -Lieferung kaum in Frage, da sich auf diese Weise kein $\underline{20c}$ bilden würde; denn die Umsetzung von $\underline{1c}$ mit $\underline{4c}$ liefert schon in verdünnter CH_2Cl_2 -Lösung unterhalb Raumtemperatur Pentamethyltriazadiborolidin $\underline{21c}$, vermutlich nach (32c), was dann innerhalb von 5 Minuten bei Raumtemperatur zu "Polymeren" führt:



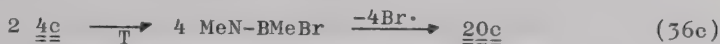
Aber auch die Reaktion von $\underline{21c}$ mit $\underline{4c}$ zu $\underline{20c}$ nach (33ca) dürfte keine Rolle bei dieser Pyrolyse spielen,



da 21c innerhalb einer Stunde bei 80°C mit 4c nicht reagiert* und somit (32c) viel schneller zum Zuge kommen müßte als (33ca). Für die Reaktion von 4c nach (34c) liegen keine Anzeichen vor, zumal

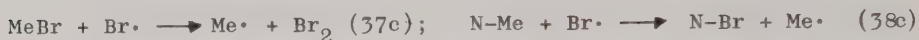


das in (34c) postulierte N-Br-Aminoboran 22c wenigstens z.T. unter Br₂-Abspaltung zu Hexamethylborazin führen müßte, das aber bei der Pyrolyse nicht identifiziert werden konnte. Aus dem gleichen Grund ist auch eine homolytische Spaltung der N-N-Bindung von 4c unter Bildung des Radikals 22c und Rekombination zu 20c ebenfalls auszuschließen:

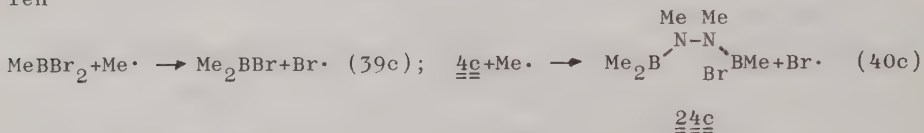


*Man kann aber einen schnellen Austausch der NCH₃-Brücke nicht ausschließen.

Die oben angeführten Argumente verdeutlichen, daß die Bildung von $\underline{\underline{20c}}$ nach einer anderen Reaktion als (29c) wenig wahrscheinlich ist. Das Entstehen von MeBBr_2 kann ebenfalls aus (30c) mühelos erklärt werden. Das Gleiche gilt auch für Me_2BBr , da das leicht Radikalreaktionen initiiierende Br_2 etwa nach (37c) und (38c) Methylradikale bilden könnte:



Sie würden dann das MeBBr_2 nach (39c) oder $\underline{\underline{4c}}$ nach (40c) angreifen



$\underline{\underline{24c}}$ könnte dann von Br_2 oder MeBBr_2 angegriffen werden



Bemerkenswert ist, daß die bei der Reaktion bestimmten Molverhältnisse für Me_2BBr , MeBBr_2 und MeBr mit dem hier vorgestellten Modell übereinstimmen. Hieraus folgt, daß

- die Nebenreaktionen (30c) und (41c) voll zum Zuge gekommen sind,
- für die Bildung der Me-Radikale wahrscheinlich nicht MeBr nach (37c) verbraucht werden, sondern daß diese nach (38c) entstehen,
- daß die Verbindungen, die bei (38c) als N-Br bezeichnet sind, unter Abspaltung von Br_2 "Polymere" bilden, und schließlich
- daß etwa die Hälfte des eingesetzten $\underline{\underline{4c}}$ zu $\underline{\underline{20c}}$ reagiert, während die andere Hälfte durch die brominitiierten Nebenreaktionen verbraucht wird.

4.4 Spektroskopische Untersuchungen

4.4.1 ^{11}B und ^{14}N -Spektren

Die bevorzugte Konfiguration von 1,2-Diborylhydrazinen sollte sich von zwei um 90° gegeneinander verdrehten Aminoboraneinheiten ableiten^{88,89)} (Abb.1c)

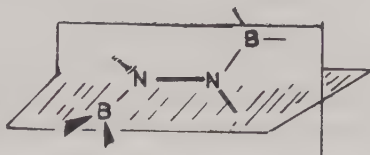


Abb.1c Bevorzugte Konfiguration von 1,2-Diborylhydrazinen

Im Falle, daß diese Atomanordnung verifiziert ist, hat man spektroskopische Daten zu erwarten, die denen von vergleichbaren Aminoboranen ähneln. Zudem können sich Analogien zu den in Kapitel 3 beschriebenen BNBN-Systemen ergeben. In Tab. 1c sind die ^{11}B und ^{14}N -NMR-Daten der neuen Diborylhydrazine sowie einiger Vergleichsverbindungen vom Typ XMeB-NMe_2 und XMeB-NR-BMe-NMe_2 ($\text{R}=\text{Me}, \text{Me}_3\text{Si}$) zusammengestellt.

	XMeB-NMe_2		XMeB-NMe-NMe-BMeX		XMeB-NR-BMe-NMe_2	
	$\delta^{11}\text{B}$ ⁹⁰⁾	$\delta^{14}\text{N}$ ⁹¹⁾	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{14}\text{N}$	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{14}\text{N}$
X = Me	44.6	296	45,4 ⁶⁹⁾	218	45,9 ^{b)} 16)	270 ^{b)} 293
F	31.6	-	33.2	266	-	-
Cl	38.5	298 ^{a)}	40.3	240	41.0 ^{c)}	249 ^{c)}
Br	37.8	280	39.6	241	39.5 ^{c)}	239 ^{c)}
NMe ₂	33.5	337	32.2	-	-	-
SMe	43.6	292	45.0 ⁹³⁾	-	47.5 ^{c)}	249 ^{c)}
Cl ₂	30.8	297	32.8	245	-	-
Cl ₂ -Dimer	10.4	362	9.0	-	-	-

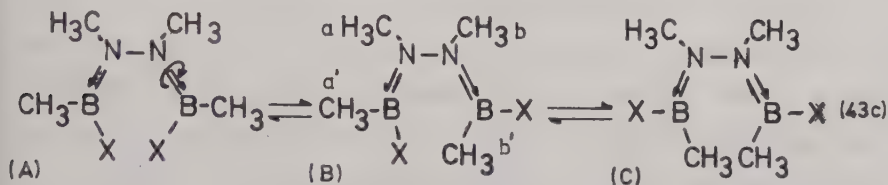
Tab.1c $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{14}\text{N}$ Daten von Aminoboranen, Diborylhydrazinen und Diborylaminen

Alle Daten in CH_2Cl_2 oder ohne LM
a) Der Wert ist für das EtBCl-NMe_2 ⁹²⁾ gemessen worden.
b) $\text{R} = \text{Me}$ c) $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$

Der Vergleich mit den Aminoboraneinheiten zeigt eine schwache Entschirmung der B-Atome bei den Diborylhydrazinen um 1-2ppm. Dies könnte zum einen auf den stärkeren -I-Effekt der NMe-BMeX-Gruppe im Vergleich zur Me-Gruppe, zum anderen aber auch auf sterische Effekte zurückzuführen sein. Auffallend ist die Übereinstimmung der $\delta^{11}\text{B}$ -Daten mit den XMeB-NR-BMe-NMe₂-Verbindungen. Somit scheint es, als ob die Entschirmung, die durch die sehr raumerfüllende Me₃Si-Gruppe verursacht wird, durch ihren stärkeren +I-Schub kompensiert wird. Betrachtlich tieffeldverschoben sind die ^{14}N -NMR-Signale der Diborylhydrazine im Vergleich zu den Aminoboraneinheiten, während man für die Cl- und Br-Derivate eine ebenfalls gute Übereinstimmung, wie für die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte, zu den XBMe-NR-BMe-NMe₂ Verbindungen beobachtet. Dies ist nicht überraschend, da außer dem bereits erwähnten stärkeren -I-Effekt der zweiten Aminoboraneinheit der Substituenteneffekt stärker zum Zuge kommen muß als bei der Borresonanz, da diese Gruppe direkt am N-Atom gebunden ist. Um den Substituenteneffekt dieser Gruppe besser abschätzen zu können, ist es zweckmäßig, die Diborylhydrazine mit Aminoboraneinheiten zu vergleichen, bei denen eine Me-Gruppe durch einen ähnlich großen Alkylrest wie diese, z.B. die Isopropylgruppe ⁹⁴⁾ ersetzt wird. Da entsprechende Borylhydrazine noch unbekannt sind, kann man den sterischen Effekt raumerfüllender Gruppen bei den Aminen und Aminoboraneinheiten heranziehen. So beträgt die Tieffeldverschiebung $\Delta^{14}\text{N}$ bei Me₂B-NH-iPr 23ppm im Vergleich mit Me₂B-NH-Me und bei Me₂B-NH-^tBu sogar 38ppm ⁹⁵⁾. Analog dazu liegt das ^{14}N -NMR-Signal von i-PrNH₂ um 44ppm bei tieferem Feld als für MeNH₂ beobachtet ⁹⁵⁾.

4.4.2 ^1H -NMR-Spektren

Während bei Aminoboranen kaum Zuordnungsprobleme für die Signale der ^1H -NMR-Spektren bestehen, sind bei Hydrazinoboranen Konformations- und Isomerieprobleme zu lösen⁹³⁾. Für die CH_3B - und CH_3N -Protonen sind nämlich jeweils vier verschiedene Signale zu erwarten, die den drei Isomeren (A), (B) und (C) in Schema (43c) entsprechen. Sie resultieren aus dem Doppelbindungscharakter der B-N-Bindung und der dadurch gehinderten Rotation um diese Bindung.



Für das Isomere (B) sind jeweils zwei Signale für die CH_3B - und CH_3N -Protonen im Intensitätsverhältnis 1:1 zu erwarten. Es galt, ein Experiment auszuführen, bei dem eines der drei Isomeren bevorzugt entstehen würde, und bei dem man die Umwandlung zu den beiden anderen Isomeren ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgen kann. (B) hätte dann die Funktion einer empfindlichen Sonde, da es auf Grund der relativen Intensität seiner Protonen-Signale von den anderen leicht unterschieden werden kann. Auf diese Weise waren auch die Signale des dritten Isomeren eindeutig zuzuordnen. Auch die Zuordnung der zwei verschiedenen Signale von (B) wäre eindeutig zu treffen: Signale a und a' müßten nämlich denen von (A) und b und b' denen von (C) näherkommen. Somit hätten wir ohne Schwierigkeit sämtliche auftretende Signale eindeutig dem entsprechenden Isomeren zugeordnet und aus der relativen Intensität der Signale die relative Stabilität jedes einzelnen bestimmen können.

In dem Thiadiazadiborolan 10c bot sich ein Ausgangssystem für das geplante Experiment an. Durch den selektiven Angriff des Broms am Schwefel (Reakt.15c) mußte zunächst das Isomere (A) entstehen. Bei Rotation nur einer B-N-Bindung resultiert das Isomere (B) und durch Rotation um die zweite BN-Bindung das Isomere (C). Das NMR-Experiment entspricht in der Tat dieser Vorstellung. Abb.2c zeigt diese Umwandlungen anhand der NCH_3 -Signale einer ca. 10 proz. Lösung von 4c in CH_2Cl_2 , die aus Br_2 und 10c bei -30°C hergestellt

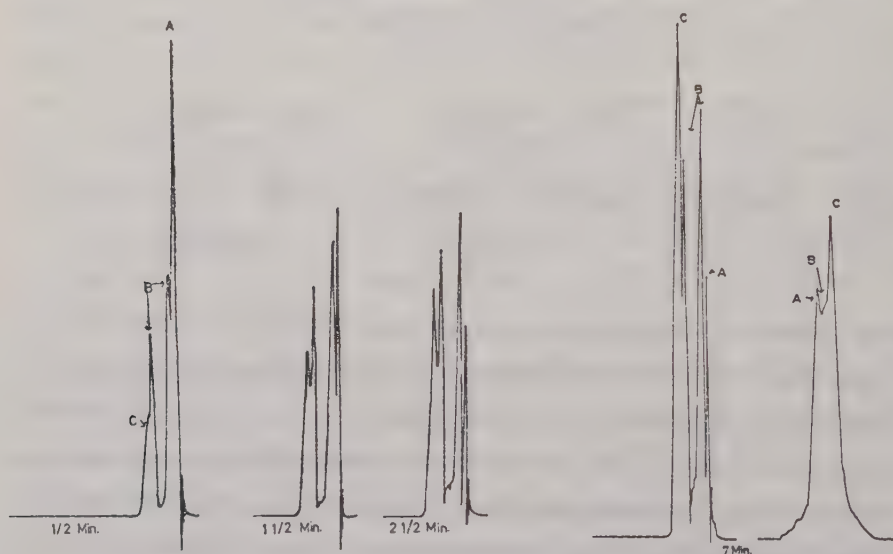


Abb.2c Zeitabhängige Umwandlung von (A) 4c zu den (B) und (C) -Isomeren*

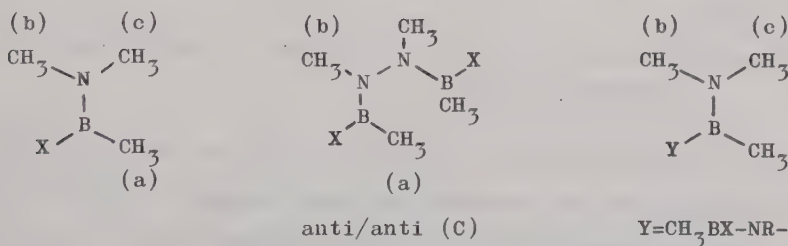
und innerhalb ca. 1/2 min. auf 30°C gebracht wurde. Nach 7 min. erreichte das System bei dieser Temperatur das Gleichgewicht zwischen (A), (B) und (C) (Schema 43c für $\text{X}=\text{Br}$). Aus der relativen Intensität der NCH_3 -Signale folgt das Isomeren-Verhältnis $\text{A}:\text{B}:\text{C} = 10.6:40.5:48.9$. Da (B) aus (A) und (C) durch Rotation um je eine B-N-Bindung entstehen kann, besitzt es die doppelte Bildungswahrscheinlichkeit. Daraus folgt, daß obwohl sich (B) etwa in der

* (A) = syn/syn, (B) = syn/anti und (C) = anti/anti.

gleichen Konzentration wie (C) befindet, trotzdem (C) eine viel höhere relative Stabilität besitzt. Im Gegensatz zu den NCH_3 -Signalen erlaubt die große Halbwertsbreite sowie der kleine δ -Bereich der CH_3B -Signale keine eindeutige Zuordnung der Signale für das Isomere (B).

Gleiches gilt für das Isomeren-Gleichgewicht im Cl-Derivat 18c. Beim F-Derivat 19c erkennt man wegen der H-F-Kopplung im CH_3N -Bereich keine Signalmaxima, wohl aber für die BCH_3 -Signale. Hingegen unterbleibt beim Me_2N -Derivat 6c die Aufspaltung der Signale. Dies liegt daran, daß die Bindungsordnung der BN-Bindung durch die zusätzliche $\text{R}_2\text{N-B}$ -Bindung geschwächt wird, analog zu der Beobachtung bei 20b, und zwar so stark geschwächt, daß die Rotationshinderung um die B-N-Bindungen bei der Meßtemperatur aufgehoben ist.

Durch Vergleich der ^1H -NMR-Daten der Diborylhydrazine mit jenen der Aminoborane kann man auch die einzelnen Signale zuordnen.



So sollten die Signale (a) und (b) bei Aminoboranen eine ähnliche chemische Verschiebung zeigen wie die (a)- und (b)-Signale des anti/anti Diborylhydrazin-Isomeren (C). Faßt man schließlich eine der beiden Aminoboraneinheiten bei den MeBX-NR-BMe-NMe_2 -Verbindungen als Substituent Y auf, so kann man auch bei diesen die CH_3 -Sig-

nale der Me_2N -Gruppe für (b) und (c) zuordnen. Es müßten, analog zu den Aminoboranen und Diborylhydrazinen (siehe Zusammenfassung der Daten am Ende des Abschnitts) die Signale für (b) stets bei tieferem Feld liegen. Bei den XBMe-NR-BMe-NMe_2 -Verbindungen kann man ferner erkennen (siehe Zusammenfassung der Daten auf S.72), daß die chemische Umgebung der Protonen (b) und (c) trotz Variation von X in etwa die gleiche bleibt und somit keine starke Verschiebung zu erwarten ist. Man findet in der Tat nur eine Abweichung von nur ca. 0.05ppm für X=Cl, Br, OMe und SMe .

	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{B} \text{---} \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \text{ (b)} \\ \text{CH}_3 \text{ (c)} \end{array} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{(b)CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{X-B} \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{B-X} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{X-B} \text{---} \text{N} \text{---} \text{B} \text{---} \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	
	$\delta^1\text{H-BCH}_3$	$\delta^1\text{H-NCH}_3$	$\delta^1\text{HBCH}_3$	$\delta^1\text{H-NCH}_3$	$\delta^1\text{HBCH}_3$	$\delta^1\text{H-NCH}_3$
X=CH_3	0.25	2.75	0.20 ⁶⁹⁾	2.85	0.17 ¹⁶⁾ a)	2.72 ¹⁶⁾
F	0.23	2.62 ^(b)	0.16	2.78 ^(b)	-	-
Cl	0.59	2.90 ^(b)	0.55	3.06 ^(b)	0.58	-
Br	0.74	2.97 ^(b)	0.72	3.17 ^(b)	0.75	-
NMe_2	0.12	2.65	0.125	2.79	-	-
SMe	0.51	2.80 ^(b)	0.47	2.91 ^(b)	0.58	-
Cl_2	-	2.93	-	3.15	-	-
Cl_2 -Dimer	-	-	-	2.88	-	-

Tab. 2c $\delta^1\text{H}$ -Daten von Aminoboranen, Diborylhydrazinen und XBMe-NR-BMe-NMe_2 -Verbindungen; R = Me_3Si ; a) R = Me

Für den Vergleich der Daten der Aminoborane mit den in der anti/anti-Konformation vorliegenden Diborylhydrazinen erscheint es sinnvoll, die der NCH_3 -Protonen (b) heranzuziehen (Tab.2c). Aus Tab.2c entnimmt man, daß die CH_3B -Protonen bei den Diborylhydrazinen stets etwas besser abgeschirmt sind als die der analogen Aminoborane mit maximalen bzw. minimalen Abweichungen von 0.07 bzw. 0.02ppm für X= F bzw. X=Cl . Bei den Verbindungen XBMe-NR-BMe-NMe_2 beobachtet man für R=Me eine bessere Abschirmung der BCH_3 -Protonen, während für R=SiMe_3 eine Entschirmung auftritt, die etwa der bei den Amino-

boranen entspricht und somit kleiner als bei den Diborylhydrazinen ist. Entgegengesetzt ist der Trend bei den NMR-Signalen der CH_3 - Gruppe. Die Tieffeldverschiebung der NCH_3 -Signale ist bei den Diborylhydrazinen stärker ausgeprägt als bei den entsprechenden Aminoboranen. Sie beträgt etwa 0.15ppm. Man kann vermuten, daß der -I-Effekt sowie der Substituenteneffekt der zweiten Aminoboraneinheit, wie sie für die ^{11}B und ^{14}N -Daten diskutiert wurden, dafür verantwortlich sind.

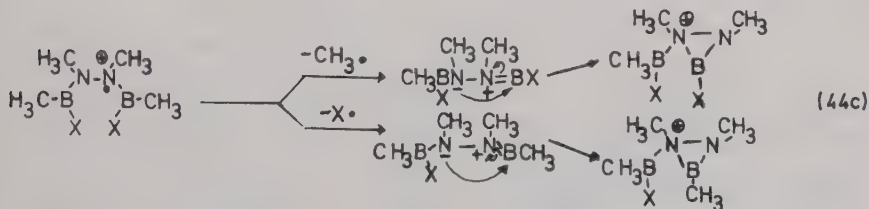
Eine Zusammenfassung der $\delta^1\text{H}$ -Werte, deren Zuordnung nach dem oben diskutierten Prinzip getroffen wurde, gibt Tab.3c. (Siehe nächste Seite)

X =	Me	F	Cl	Br	OMe	NMe ₂	SMe
A m i n o b o r a n	2,75 Me-N-Me B-Me 0,25	2,62 Me-N-Me F-B-Me 0,23	2,90 2,84 Me-N-Me Cl-B-Me 0,59	2,97 2,84 Me-N-Me Br-B-Me 0,74	2,59 2,55 Me-N-Me MeO-B-Me 0,17	2,65 Me-N-Me Me ₂ N-B-Me 0,15	2,80 2,71 Me-N-Me MeS-B-Me 0,51
anti/ Di bo ryl hydr azin	2,85 Me-N-N-Me Me-B-B-Me 0,28 Me Me 0,12	2,78 Me-N-N-Me F-B-B-F 0,16 Me Me	3,06 Me-N-N-Me Cl-B-B-Cl 0,55 Me Me	3,17 Me-N-N-Me Br-B-B-Br 0,72 Me Me	—	2,79 Me-N-N-Me Me ₂ NB-BNMe ₂ 0,125 Me Me	2,91 Me-N-Me MeS-B-B-SMe 0,47 Me Me
anti/ Di bo ryl hydr azin	—	2,78 Me-N-N-Me F-B-B-Me 0,33 Me F 0,20	3,03 3,00 Me-N-N-Me Cl-B-B-Me Me Cl	3,13 3,03 Me-N-N-Me Br-B-B-Me ~ 0,76 Me Br	—	—	?
syn/ Di bo ryl hydr azin	—	2,78 Me-N-N-Me Me-B-B-Me 0,38 F F	2,97 Me-N-N-Me Me-B-B-Me 0,63 Cl Cl	3,00 Me-N-N-Me Me-B-B-Me 0,80 Br Br	—	—	?
X	2,72 0,33 Me-N-N-Me Me-B-B-Me 0,17 Me Me 2,58	—	0,35 SiMe ₃ -N-B-Me Me-B-B-Me 0,58 Cl Me 2,596	0,38 SiMe ₃ -N-B-Me Me-B-B-Me 0,75 Br Me 2,616	0,29 SiMe ₃ -N-B-Me Me-B-B-Me 0,11 OMe Me 2,643	—	0,35 SiMe ₃ -N-B-Me Me-B-B-Me 0,58 SiMe Me 2,634

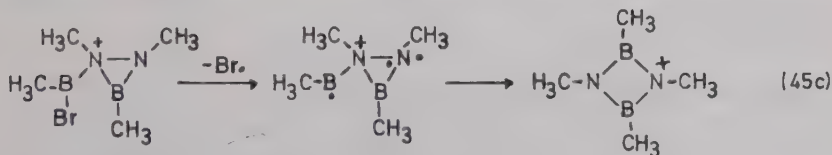
Tab. 3c ¹H-NMR-Daten von Aminoboranen, Diborylhydrazinen und Diborylaminen

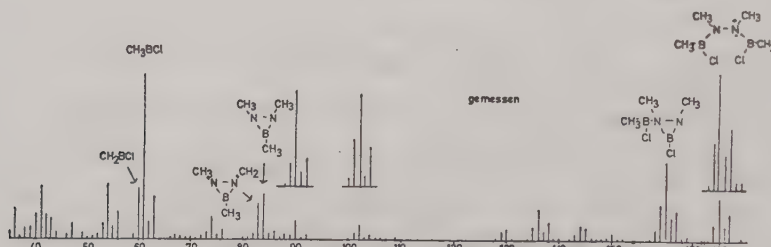
4.4.3 Massenspektroskopische Untersuchungen

Der massenspektroskopische Abbau von 1,2-Diborylhydrazinen wurde bisher nicht untersucht im Gegensatz zu cyclischen Hydrazinoborananen^{69,97)}, bei denen man unter anderem die Bildung stabiler Dreiringkationen des Typs N^+N^- beobachtete⁹⁷⁾. Die hier untersuchten Diborylhydrazine des Typs $\text{XBCH}_3\text{-NCH}_3\text{-NCH}_3\text{-BCH}_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) zeigen alle das Molekül-Ion. Deren relative Intensität nimmt von $\text{X}=\text{F}$ über Cl zum Br stark ab in Übereinstimmung mit der unterschiedlichen B-Halogenbindungsstärke (Abb.2c). Der Abbau wird für $\text{X}=\text{Br}$ hauptsächlich durch Bromabstraktion eingeleitet, während sich beim Fluorid und Chlorid hauptsächlich eine CH_3 -Gruppe vom Molekülion löst. Charakteristisch für den Abbau ist auch hier die Bildung von Dreiringkationen. Ihre Bildung ist auf den Angriff des freien Elektronenpaares vom β -N-Atom (44c) auf das, vom Molekülion durch Verlust des Halogenatoms oder einer CH_3 -Gruppe gebildete zweifach koordinierte B-Atom zurückzuführen. Im Falle von 4c, wo beide B-Atome durch die leichte Br-Abspaltung zweifach koordiniert werden, muß man, um den weiteren Abbau zwanglos erklären zu können, die

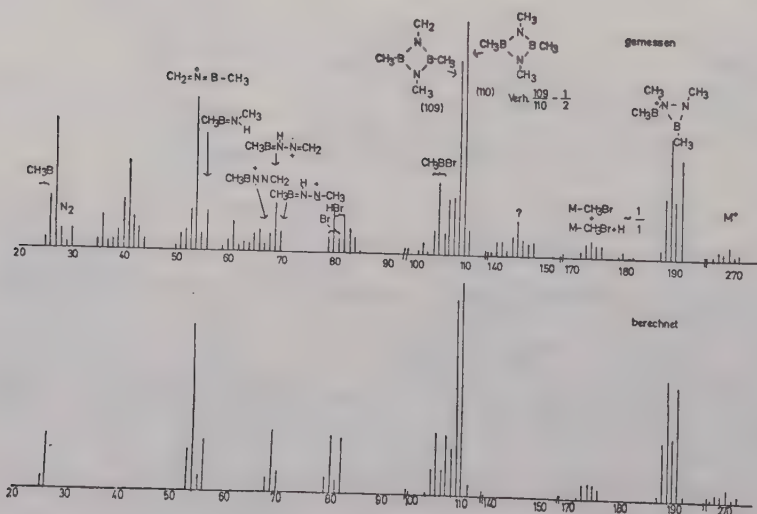
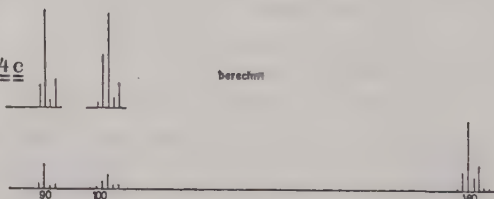


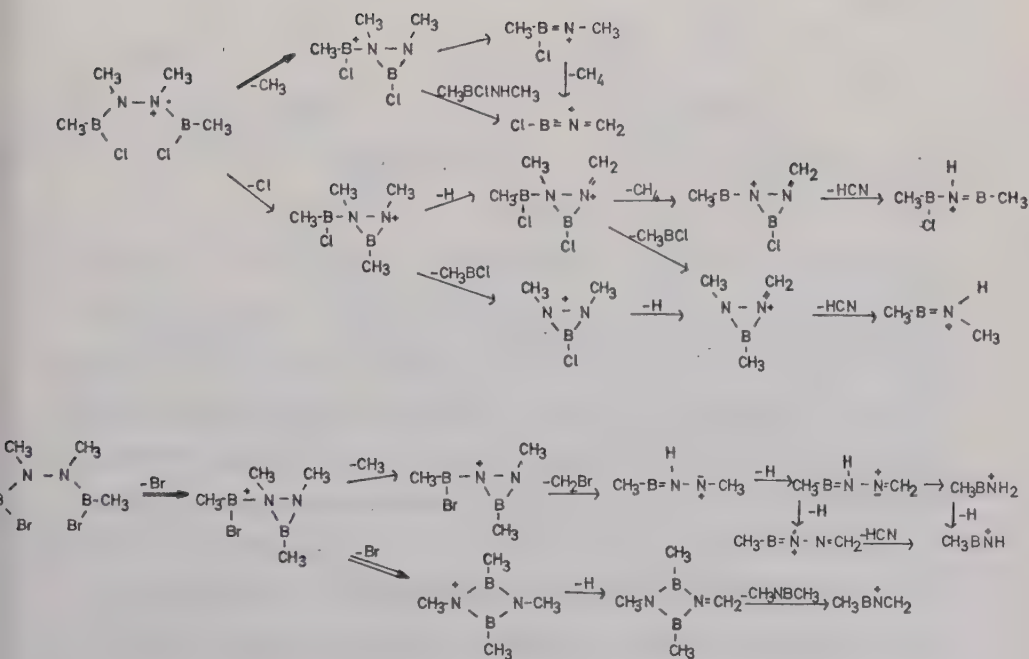
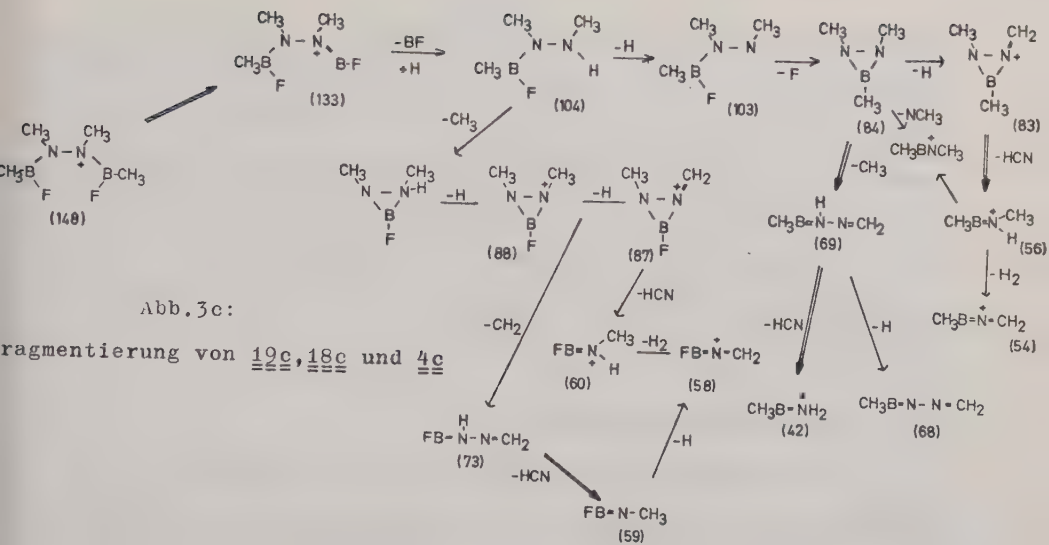
Bildung viergliedriger BN-Ionen annehmen, die durch eine N-N-Bindungsspaltung, wie Reaktion (45c) verdeutlicht, entstehen können:





MS von 19c, 18c und 4c





Der Bildung solcher Drei- oder Vierringkationen folgt dann die Bildung der entsprechenden $\text{CH}_2=\text{N}$ -Kationen durch Abstraktion eines Protons. Durch Verlust eines neutralen HCN -Teilchens können Ionen vom Typ $-\text{B}=\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ entstehen. Die HCN -Abspaltung scheint ferner charakteristisch auch für den Abbau von gebildeten Ionen, die die Gruppierung $-\text{N}=\text{N}=\text{CH}_2$ enthalten, die durch Abspaltung der einen Borylgruppe und anschließender Abstraktion eines Protons aus dem Molekulation entstehen.

4.4.4 Photoelektronenspektren

Die orthogonale, d.h. um 90° verdrillte Struktur der neuen Diborylhydrazine wird durch die Photoelektronenspektren bestätigt: CNDO/S-Rechnungen lassen für eine orthogonale Konfiguration nur eine Aufspaltung von 0.02eV für π_1 und π_2 z.B. für $\text{Me}_2\text{B-NMe-NMe-BMe}_2$ zu 89).

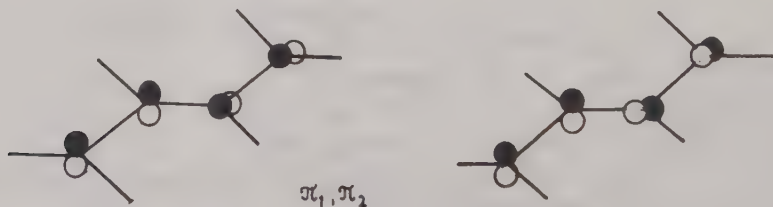


Abb. 4c Die entarteten π -Orbitale bei 1,2-Diborylhydrazinen ($\phi=90^\circ$)

Die Substitution einer B-ständigen CH_3 -Gruppe in $(\text{Me}_2\text{B-NMe})_2$ durch Fluor führt zu einer starken Stabilisierung von π_1 und π_2 infolge seines -I-Effektes. Vom F über Cl zum Br-Derivat beobachtet man eine weitere aber sehr schwache Stabilisierung dieser entarteten Orbitale (Abb.4c). Da aber das Fluor auch einen starken +M-Effekt zeigt, wird das π_1/π_2 -Orbital nicht so stark stabilisiert, als man dies aufgrund seines -I-Effekts erwarten würde. Dies zeigt z.B. ganz deutlich die induktive Stabilisierung des BNC-Orbitals.

Abb. 5c Korrelations-
diagramm der vertikalen
Ionisierungsenergien
der π_1, π_2 , CBN und
 σ -B-Hal-Orbitale bei
1,2-Diborylhydrazinen

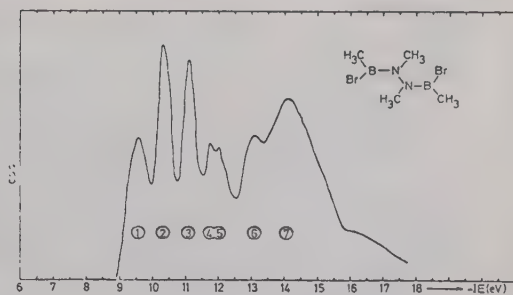
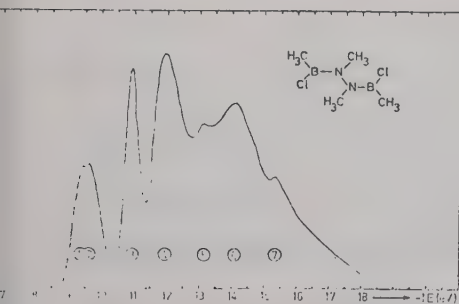
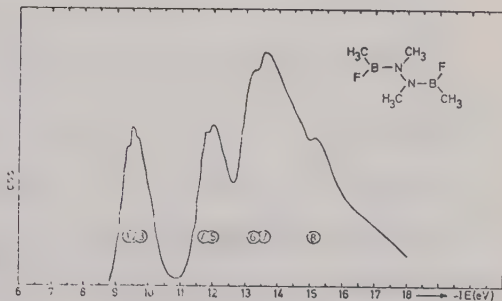
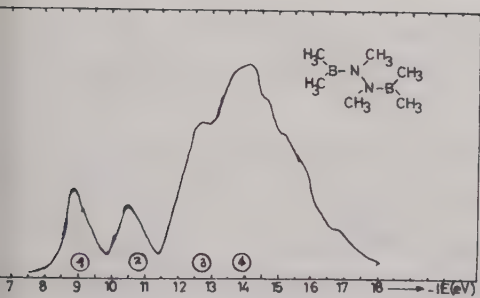
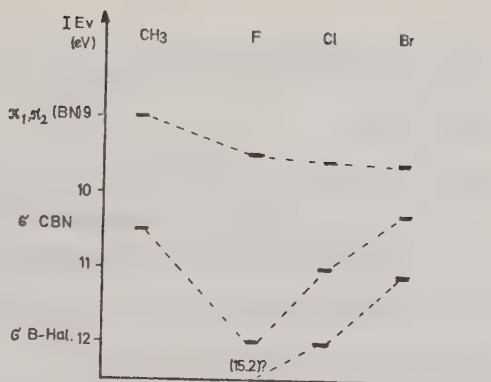


Abb.6c: PE-Spektren von 1,2-Diborylhydrazinen

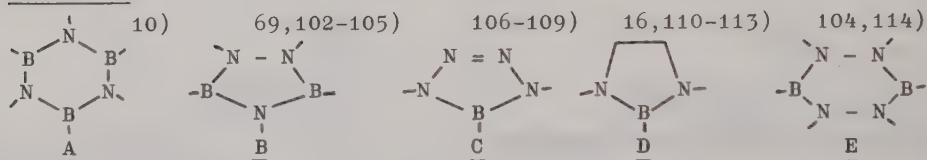
5 Neue borhaltige Ringsysteme

5.1 Einleitung

Die Entdeckung der Borazine durch A. Stock⁹⁹⁾ initiierte umfangreiche Untersuchungen auf dem Gebiet der Bor-Stickstoff-Chemie. Insbesondere regten Vergleiche zwischen organischen Molekülen und isoelektronischen BN-Verbindungen das Interesse der Chemiker stark an. Nachdem zahlreiche Untersuchungen an $S_4N_3^{+100)}$ und Cyclophosphazenen¹⁰¹⁾ Beweise für die Anwendbarkeit der "Hückel-Regel" in der anorganischen Chemie erbrachten, zeigte sich, daß auch BN-Heterocyclen trotz der stark polaren BN-Bindungen dieser Gesetzmäßigkeit folgen¹⁰⁾.

Einige ausführlich untersuchte BN-Heterocyclen (Schema 1d) A-E, können als Beispiele für die Gültigkeit der $(4n+2)\pi$ -Elektronen-Regel

Schema 1d

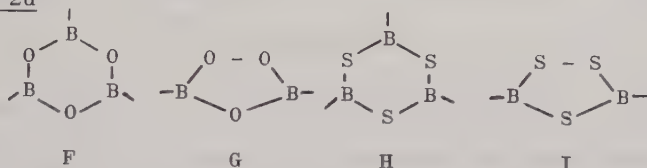


dienen. Somit sind die 6π -Elektronensysteme A, B und C "planar" und zeichnen sich durch außerordentlich hohe thermische Stabilität aus. Das 4π -Elektronen Ringsystem D besitzt nahezu planare Struktur¹⁶⁾, während beim 8π -Ringsystem E die twist-Konformation gefunden wurde⁶⁹⁾. Die ausgeprägte Tendenz von E in B überzugehen⁶⁹⁾, belegt die höhere Stabilität von 6π -Elektronensystemen im Bereich der BN-Chemie.

5.2 4-Trimethylsilyl-3,5-dimethyl-1,2-dioxa-4-aza-3,5-diborolidin (1d)¹¹⁵⁾

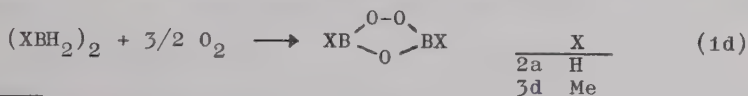
Außer BN-Heterocyclen wurden auch zahlreiche B-O¹⁶⁶⁾ und B-S⁷⁷⁾-Heterocyclen synthetisiert und auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht. Schema 2d zeigt einige Systeme dieser Art.

Schema 2d

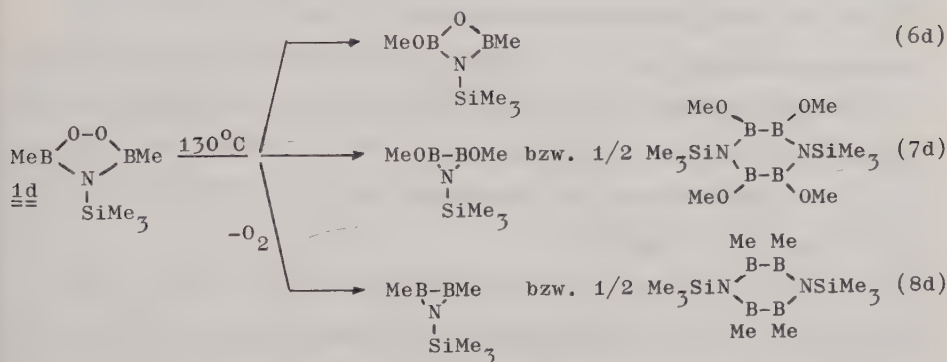
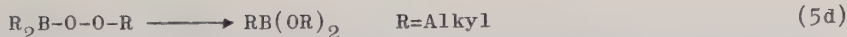


Im Gegensatz zu den analogen BN-Verbindungen weisen die Heterocyclen F bis I keine sonderliche thermische Stabilität auf. "Boroxole" F mit Halogensubstituenten am B-Atom sind unbeständig¹¹⁶⁾; ihre starke Polymerisationsneigung verhindert die Ring-Isolierung. Bei den "Borsulfolen" H unterdrücken sperrige Alkylsubstituenten an den B-Atomen die Polymerisation⁷⁷⁾. Daher sind Verbindungen vom Typ (RBS)₃ mit R = H, Me noch unbekannt⁷⁷⁾ *. Verbindungen vom Typ I zeichnen sich hingegen durch beachtliche thermische Stabilität aus; "nur" der H-substituierte Heterocyclen ist bislang unbekannt⁷⁷⁾.

Im Gegensatz zu zahlreichen Kohlenstoff-haltigen Heterocyclen¹¹⁷⁻¹¹⁹⁾, die eine Peroxogruppierung enthalten, kennt man im Bereich molekularer Bor-Verbindungen nur zwei Vertreter vom Typ G, nämlich 2a¹²⁰⁻¹²²⁾ und 3d^{123,124)}. Sie entstehen bei der kontrollierten Sauerstoffoxydation von B₅H₉ bzw. (CH₃BH₂)₂¹²⁵⁻¹²⁹⁾.

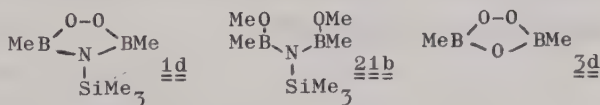


* Neuere Untersuchungen widerlegten frühere Berichte über die Isolierung von (MeBS)₃¹³²⁾.



Zum NMR-spektroskopischen Vergleich mit 1d bieten sich 21b und 3d

an:



$\delta^{11}\text{B}(\text{ppm})$	38,3	38,3	35,4 ¹²³⁾
$\delta^{14}\text{N}(\text{ppm})$	266	264	-
$\delta^1\text{H}(\text{BMe})(\text{ppm})$	0,47	0,30	0,56 ¹²³⁾
$\delta^1\text{H}(\text{SiMe}_3)(\text{ppm})$	0,26	0,125	-

Für 1d erwartet man in Analogie zum planaren Trioxadiborolan 3d ebenfalls eine planare Ringstruktur. Diese schafft optimale Bedingungen für π -Bindungen. Dennoch ist die π -Elektronendichte an den B-Atomen von 1d laut $\delta^{11}\text{B}$ -Wert mit jener der acyclischen Verbindung 21b identisch. In der Verteilung der Elektronendichte im Bereich der π -Bindungen unterscheiden sich aber beide Systeme. Der im Vergleich mit der CH_3O -Gruppe stärker elektronegative Charakter der O_2 -Gruppierung verursacht die schlechte Abschirmung der ^1H -NMR-Signale in 1d relativ zu 21b.

Die gleichen Effekte zeigen ihre Wirkung auch bei den $\delta^1\text{H}$ und $\delta^{11}\text{B}$ -Werten von 3d; hier macht sich der stärkere π -Effekt des Brückensauerstoffatoms im Vergleich zu der NSiMe_3 -Gruppierung in der Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von 3d im Vergleich zu 1d bemerkbar, während der stärkere -I-Effekt des O-Atoms zu einer schlechteren Abschirmung der BCH_3 -Protonen bei 3d im Vergleich zu 1d führt.

Das He(I) -Photoelektronenspektrum von 1d zeigt die Abb.1d. Die zwei Banden können Ionisierungen aus den $a_2(\pi)$ - bzw. $b_1(\pi)$ -Orbitalen des Fünfringsystems zugeordnet werden, wobei die Koeffizientenbeiträge des Sauerstoffs zum $a_2(\pi)$ -Orbital groß, zum $b_1(\pi)$ -Orbital kleiner sind, zu diesem aber der Stickstoff einen erheblichen Beitrag liefert (Abb.2d).

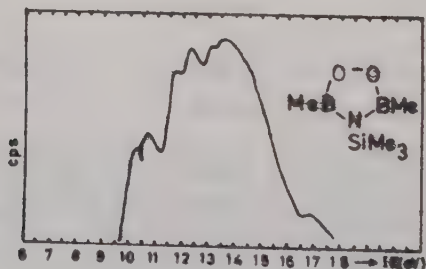


Abb.1d He(I) -PE-Spektrum von 1d

CNDO/S-Berechnungen von J.KRONER¹³⁴⁾ zeigen, daß die 1.PE-Bande einer Ionisierung aus dem $b_1(\pi)$ -Orbital zuzuschreiben ist, d.h. die bei den Fünfringsystemen B,I,J und K gefundene⁶⁹⁾ Orbital-

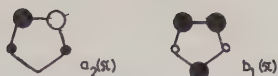
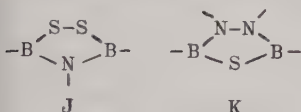


Abb. 2d MOs von 1d

bewirkt der Austausch der CH_3NNCH_3 -Gruppierung gegen die Peroxidgruppe eine beträchtliche Stabilisierung des $b_1(\pi)$ -Orbitals.



5.3 Heteroborazine und Heterotriazaborolidine

5.3.1 Einleitung

Das Ersetzen von einem B- oder N-Atom im Borazinskelett (A) durch ein Heteroatom führt zu der Verbindungsklasse der "Heteroborazine". Bei diesen sollte die bei Borazinen nachgewiesene π -Elektronendelokalisierung mehr oder minder stark gestört werden. Das gleiche gilt ebenfalls für die Triazadiborolidine (B), bei denen das Ersetzen eines B-Atoms durch ein Heteroatom zur Störung des Pyrrol-analogen π -Systems führen würde. Von besonderem Interesse sind Heteroborazine bzw. Heteroborolidine mit Heteroatomen aus der 2. und 3. Periode, da diese wegen der Verfügbarkeit geeigneter p- bzw. d-Orbitale das π -System der Borazine bzw. Borolidine zwar stören aber - mutmaßlich - nicht gänzlich unterbrechen würden.

Analog würde das Ersetzen von zwei B-Atomen durch Heteroatome im Borazingerüst (A) zu Heteroborazinen des Typs R führen.

Aus der Tabelle der Ringsysteme sind bisher Monosila-, Disila-, Monophospha- und Diphosphaborazine bekannt geworden. Mit Ausnahme des permethylierten Monosilaborazins 5d kennt man Vertreter dieser Verbindungsklassen, die entweder über stark raumerfüllende Substi-

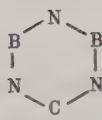
Heteroborazine



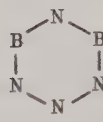
L



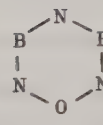
A



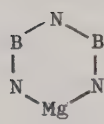
M



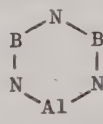
N



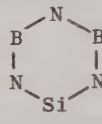
O



La



Aa



Ma



Na



Oa



P



B



Q



R



S



Pa



Ba



Qa



Ra



Sa

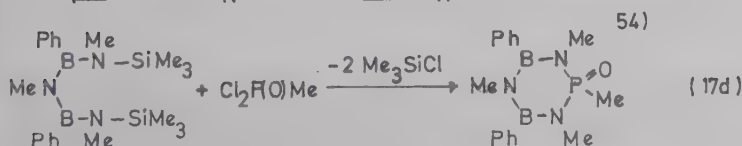
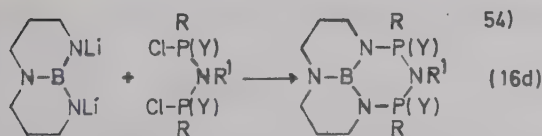
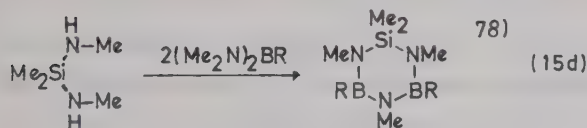
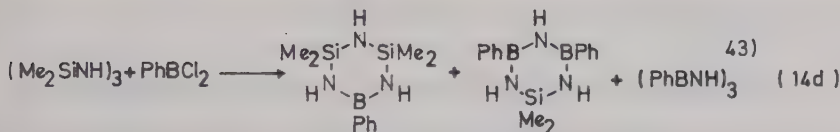
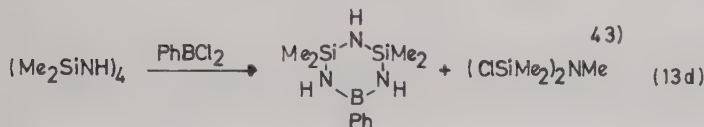
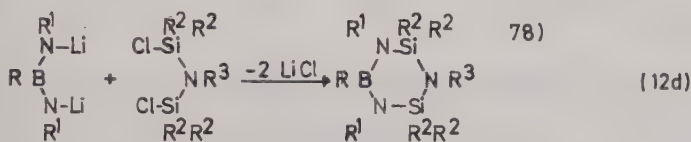
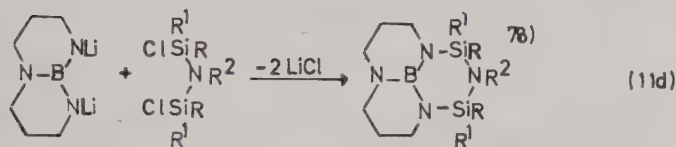
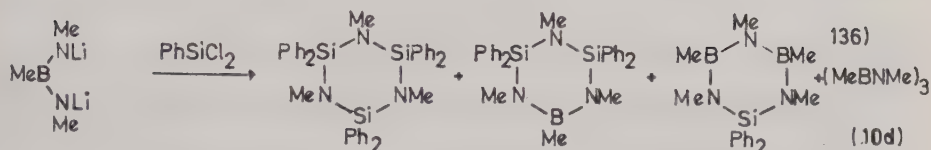
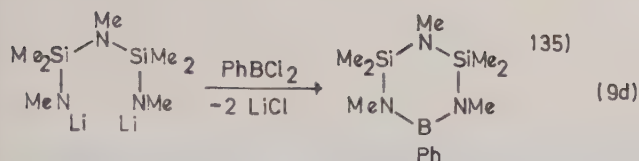


R

(E = Be, Mg, B, Al, C, Si, N, P, O, S)

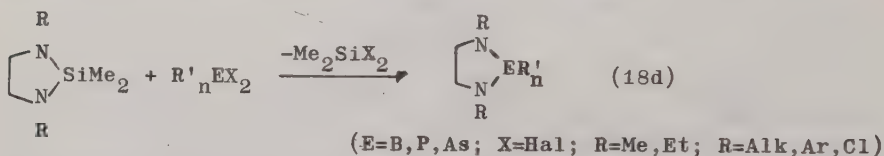
tuenten (große Alkylreste wie z.B. ^tBu) oder aber als π-Elektronen-Donor (Arylgruppen) das Heteroborazin-π-System beeinflussen. Dies erschwert eine sichere Interpretation ihrer spektroskopischen Daten (NMR, PE), die Auskunft geben sollten über Art und Grad der Störung des Borazin-π-Systems durch das Heteroatom.

Die Reaktionen (9d) bis (17d) geben eine Übersicht über die bisher beschrittenen Wege zur Darstellung von Sila- und Phosphaborazinen:



Heterotriazaborolidine waren bisher unbekannt. In dieser Arbeit sollten Methoden gefunden werden, Heteroborazine auch mit kleinen und nicht zur Rückbindung fähigen Substituenten an B-, N- und Heteroatomen zugänglich zu machen, desgleichen Wege zur Synthese von Heterotriazaborolidinen.

ABEL und BUSH¹³⁷⁾ sowie YODER und ZUCKERMANN¹³⁸⁾ zeigten, daß die Substitution des Si-Atoms in Diazasilolidinen durch Lewis-Säuren

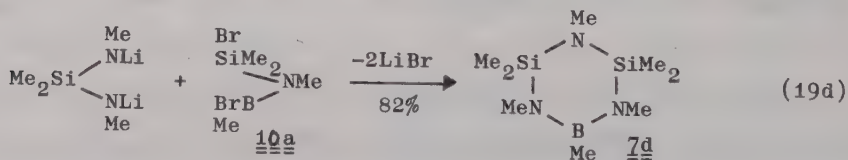


in den meisten Fällen leicht und in guten Ausbeuten neue Heterocyclen liefert. Es lag somit auf der Hand BNSi-Heterocyclen einzusetzen, um über diese zu neuen Heteroatom-BN-Ringsystemen zu kommen.

5.3.2 Silaborazine und Silatriazaborolidine

5.3.2.1 Oktamethyl-1,5-disila-3-bora-2,4,6-triaza-cyclohexan

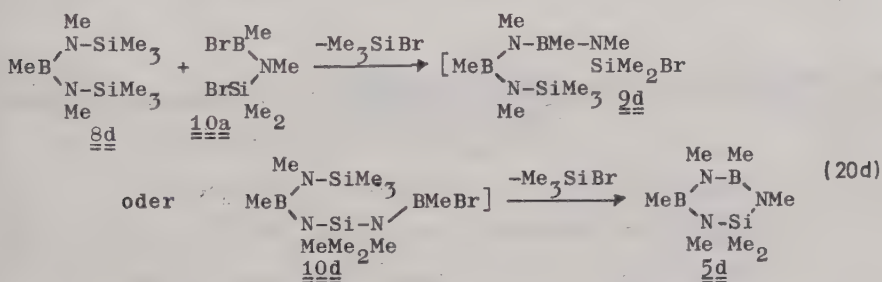
Das permethylierte Disilaborazin 7d entsteht in 82proz. Ausbeute aus 10a und lithiiertem (Bis)methylamino-dimethylsilan gemäß (19d). 7d kristallisiert nach der Destillation rasch bei RT



in schönen, farblosen Blättchen, die in der Luft schnell verwittern.

5.3.2.2 Heptamethyl-1-sila-3,5-dibora-2,4,6-triaza-cyclohexan (5d)

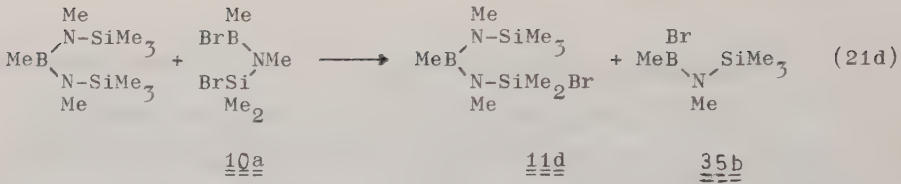
Für das von TINHOF gemäß (15d) erstmals dargestellte 5d wurden Alternativsynthesen gesucht. Wie bei der Herstellung von 7d erwies sich dabei 10a ebenfalls als geeignetes Ausgangssystem; seine Cokondensation mit Bis(trimethylsilyl-methylamino)methylboran (8d) führt gemäß (20d) zu 5d. Diese Reaktion durchläuft ver-



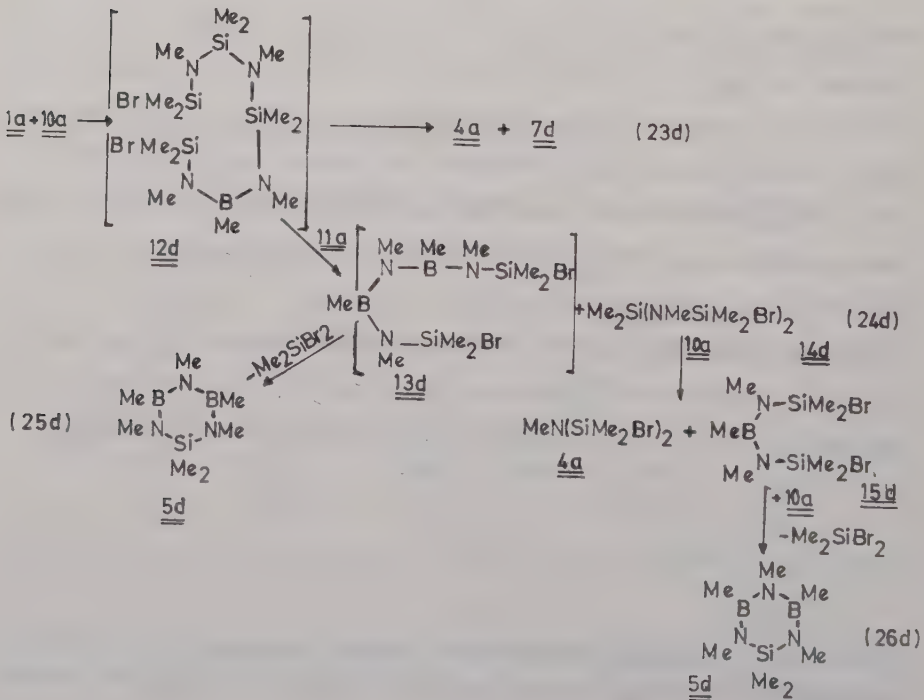
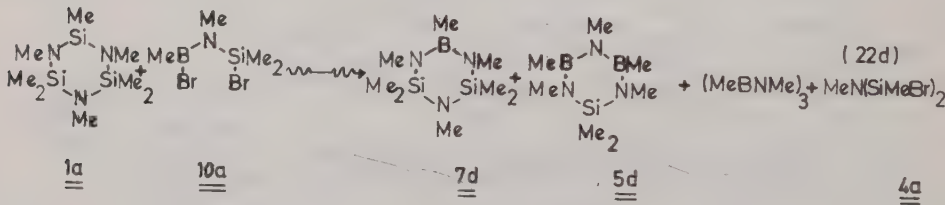
mutlich die Zwischenstufe 9d und nicht 10d, da die π -Acidität des B-Atoms in 10a sicher größer ist als die des Si-Atoms; somit wird die Eliminierung des ersten Me_3SiBr -Moleküls bevorzugt durch eine Säure-Base-Wechselwirkung zwischen dem B-Atom von 10a und dem N-Atom von 8d eingeleitet. Als Nebenprodukt entsteht aber bis zu 30% Hexamethylborazin, das nicht vollständig von 8d abgetrennt werden konnte.*

Eine andere Erklärung für die Borazinbildung wäre, daß 10a nicht die SiN- sondern die BN-Bindung von 8d spaltet unter Bildung von 35b gemäß (21d), dessen Eigenzerfall zum Borazin schnell erfolgt (vgl.S. 35).

* Abtrennung vom Hexamethylborazin, dessen Entstehen z.T. durch den Eigenzerfall von 10a (siehe (9a)) unter diesen Bedingungen (siehe exp.Teil), erklärt werden kann.

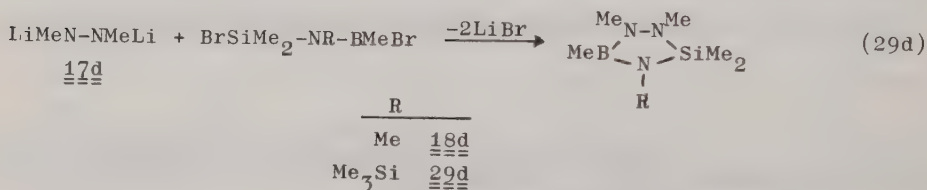


Beide Silaborazine 5d und 7d entstehen, in exothermer Reaktion, neben Hexamethylborazin und Dibrompentamethyldisilazan 4a, bei der



5.3.2.4 1-Sila-2,3,5-triaza-4-borolidine

Analog zu der Darstellung von 7d und 16d erhält man Tri-azasilaborolidine gemäß (29d) aus lithiiertem 1,2-Dimethylhydrazin (17d) und $\text{BrSiMe}_2\text{-NR-BMeBr}$



Obwohl die Reaktion (29d) unter schonenden Bedingungen (Trockeneis-Kühlung) durchgeführt wurde, hängt die 18d-Ausbeute relativ stark von den Reaktionsbedingungen ab, wie Tab. 1d verdeutlicht. Steigende Konzentration an Ether, sowie Erhöhung der Reaktionstemperatur

Tab.1d Lösungsmittelabhängig-
18d-Bildung

Lösungsmittel	gebildetes <u>18b</u> (%, in Lösung)
Hexan	95-100
Et ₂ O/Hexan	90-95
THF/Hexan	70-75

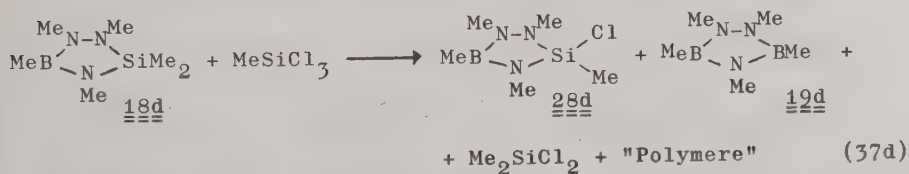
erniedrigen die Ausbeute an 18d beträchtlich. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischungen zeigte zwei weitere Heterocyclen an, Pentamethyltriaza-diborolidin (19d) und -in geringer Menge- Heptamethyltriazadisilolidin

(20d). Daneben treten noch einige andere, nicht identifizierte Produkte, hier "Polymere" genannt, auf.

Um die Lösungsmittelabhängigkeit zu erklären, kann man annehmen, daß die basischen Lösungsmittel locker am Bor-Atom koordinieren und so die Reaktivität der Borylgruppe erniedrigen. Somit erhöht sich die Reaktivität der Silyl- relativ zur Boryl-Gruppe. Die Folgen sind Nebenreaktionen, die gemäß (30d) verlaufen könnten.

5.3.2.5 1-Chlor-pentamethyl-3-sila-1,2,4-triaza-5-borolidin (28d)

Die Möglichkeit der Umsilylierung von 18d wurde anhand der Umsetzung mit MeSiCl_3 überprüft. Diese Reaktion verlief langsam (4d bei RT), trotz hohem MeSiCl_3 -Überschuß (1:~70) gemäß (37d):

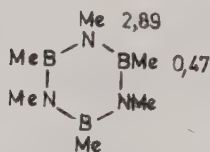


28d und 19d entstehen dabei im Molverhältnis 1:1. Dies drückt die Ausbeute an reinem 28d auf 30% wegen Trennschwierigkeiten. Der Destillationsrückstand bestand aus einer zähen, braunen Masse.

Die Bildung von 19d ist unerwartet; Die Vermutung, daß 18d durch Lewis-saure Katalysatoren, wie es MeSiCl_3 ist, zu 19d umgewandelt wird, wurde durch die im NMR-Maßstab durchgeführte Reaktion von 18d mit katalytischen Mengen an Me_3SiCl (5%) bestätigt. Das bei dieser Umwandlung von 18d zu 19d zu erwartende 20d ließ sich jedoch nicht identifizieren. Es wird, offenbar katalytisch, analog der Äquilibrierung von Silikonen¹³⁹⁾, zu polymeren Hydrazinosilanen umgewandelt, die ebenfalls bei Reaktionen von Me_2SiCl_2 mit MeNLi-NMeLi in hohem Maße beobachtet wurden⁶⁹⁾.

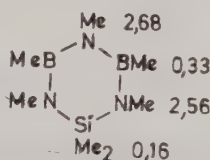
5.4 ¹¹B-NMR-Daten von Silaborazinen und Silatriazaborolidinen

Die folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die gemessenen NMR-Daten: Die Verbindungen wurden in CH₂Cl₂ vermessen. Alle Angaben in ppm (Schema 4d)

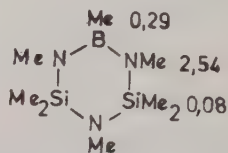


¹¹B(ppm)

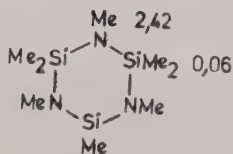
36,4



37,4

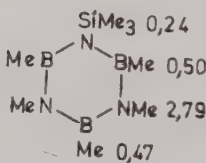


37,9

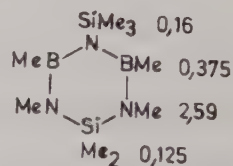


¹¹B(ppm)

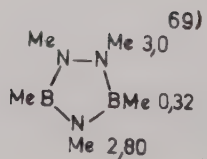
-



38,2

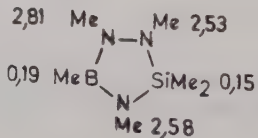


37,7

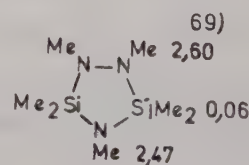


¹¹B(ppm)

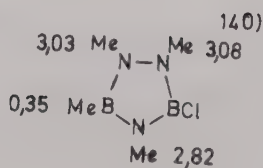
31,3



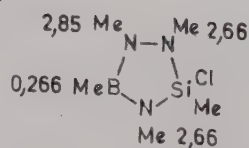
33,7



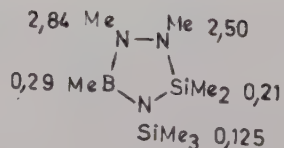
-



¹¹B(ppm) MeB 31,7
ClB 26,3



34,7



33,9

Die NMR-Daten (vgl. Schema 4d) sollten Auskunft über die Änderung der Struktur bzw. Bindungsverhältnisse beim Übergang vom Hexamethylborazin über die Silaborazine 5d und 7d zum Cyclotrisilazan geben. Eine Abweichung von der ebenen Struktur der Borazine, bei den Silaborazinen erwartet, müßte zu schwächeren (pp)- π -Wechselwirkungen zwischen den N- und B-Atomen führen. Dies sollte eine schlechtere Abschirmung der B-Kerne zur Folge haben, was anhand einer Tieffeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Signale erkennbar wäre.

Tatsächlich beobachtet man eine stufenweise erfolgende Tieffeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Signale vom Hexamethylborazin über 5d zu 7d. Entsprechend abgestuft beobachtet man umgekehrt eine Hochfeldverschiebung für die NCH_3^- , BCH_3^- und SiCH_3^- ^1H -NMR-Signale. Die SiCH_3^- und NCH_3^- -Protonen sind schließlich beim Cyclosilazan 1a am besten abgeschirmt.

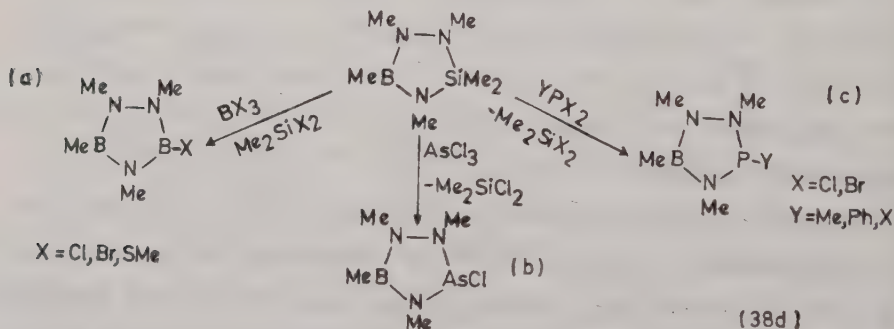
Der Ersatz einer Me-Gruppe am N-Atom durch die Me_3Si -Gruppe führt bei 28d zu einer stärkeren Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals ($\Delta=1,8\text{ppm}$) als bei 16d, relativ zu 5d. Dies bewirkt auch eine Umkehr des bei den permethylierten Verbindungen beobachteten Trends der abgestuften Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals, beginnend beim Borazin bis hin zu 1a.

Ähnliche Effekte wie bei den Borazinen beobachtet man auch bei den Silaborolidinen. Die Tieffeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Signale legen eine Abweichung der BN_2 -Einheit von der Planarität in den Silatriazaborolidinen nahe. Auch der relativ starke Abschirmungsverlust des Bors in 28d gegenüber 19d kann nicht alleine auf den -I-Effekt des Cl-Atoms zurückgeführt werden, da das ^{11}B -Signal des entsprechenden Triazadiborolidins (vgl. Schema 4d) um 3 ppm zu höherem Feld verschoben wird.

5.5 Triazaphosphaborolidine und Phosphaborazine

5.5.1 2,3,5-Triaza-1-phospha-4-borolidine und 2,3,5-Triaza-1-arsa-4-borolidine

Ausgehend von Triazasilaborolidin 18d läßt sich die Me_2Si -Gruppierung in Analogie zur Reaktion (37d) durch Halogenide des Bors, Phosphors und Arsens substituieren. Damit erweist sich 18d als wertvolles Edukt für die Synthese bisher unbekannter Heterocyclen des Bors. Mit Ausnahme von MePCl_2 erfolgt die Substitution



der Me_2Si -Gruppierung von 18d durch B-, P- und As-Halogenide erstaunlich selektiv. Zurückzuführen ist das offenbar auf die unterschiedliche Basizität (Nucleophilie) der zur Wechselwirkung mit den Lewis-Säuren geeigneten drei N-Atomen im Ringgerüst von 18d im ersten Reaktionsschritt. Der Abb. 3d entnimmt man, daß die Re-

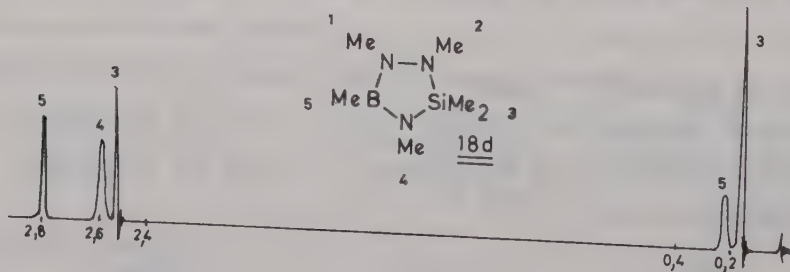
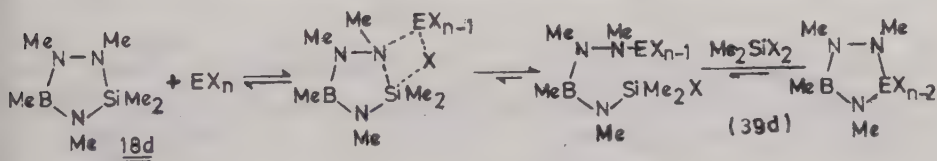


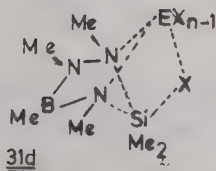
Abb. 3d ¹H-NMR-Spektrum von 18d

sonanz der N^2CH_3 -Protonen (leicht von den $BNCH_3$ - zu unterscheiden anhand der kleineren Linienbreite) bei höherem Feld erfolgt als die der beiden anderen. Dies bedeutet, daß das "freie Elektronen-paar" am N^2 stärker an diesem N-Atom konzentriert ist und somit bevorzugt für Säure-Base-Reaktionen zur Verfügung steht als die beiden anderen, die vom "leeren" p_2 -B-Orbital des Bors in Anspruch genommen werden. Hieraus kann man den primären Angriff der Lewis-Säure nach (31d) ableiten, denn die Öffnung des Ringes und schnelle Kondensation zum neuen Heterocyclus gemäß (39d) folgt. Element-



te wie P oder As, bei denen die fünffache Koordination nicht ungewöhnlich ist, könnten mit N^2 und N^5 "gleichzeitig" koordinieren; Die Ablösung der Me_2Si -Gruppierung müßte dann über den Übergangszustand, wie er im Zwischenprodukt 31d formuliert ist, erfolgen. Wie bereits oben angedeutet, bildet MePCl_2 eine Ausnahme in Bezug auf die Selektivität der Substitution der Me_2Si -Gruppe; Während die Reaktionen (38dc) mit PCl_3 , PBr_3 und PhPCl_2 (mit AsCl_3 quantitativ; NMR-Kontrolle!), anhand der ^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösungen "nur" ca. 6-8 Mol% eines Nebenprodukts mit XSiMe_2 -Gruppen neben 5% 19d liefern, entstehen bei der Umsetzung mit MePCl_2 wesentlich mehr Nebenprodukte. Das erwartete Pentamethyl-2,3,5-triaza-1-phospha-4-borolidin fällt daher nur zu ca. 35% an (Tab. 2 d).

Die chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und rel. Inten-



sitäten legen nahe, daß es sich bei den halogenierte Silylgruppen tragenden Nebenprodukten dieser Reaktionen um die bislang unbekannten Silylaminophosphine 37d-40d handelt (Tab.2 d). Sie konnten aus den Reaktionsgemischen allerdings nicht in reiner Form abgetrennt werden, und nur im Falle von 37d gelang die destillative Anreicherung.

Tab.2d Produkte der Umsetzung von 18d mit P und As Halogeniden

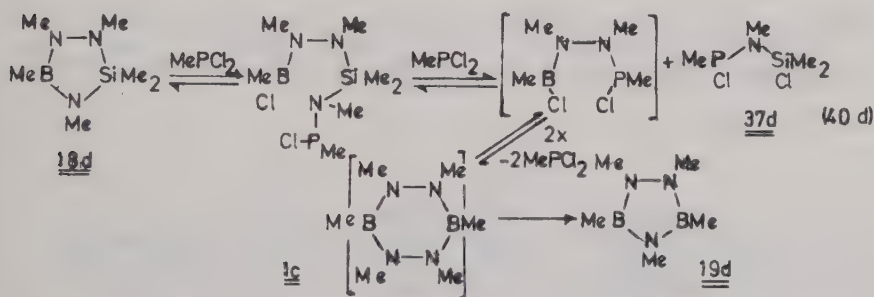
Reaktion Identifizierte Produkte in Mol% (Reaktionslösungen)

<u>18d</u> + MePCl ₂	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{MeB} \quad \text{PMe} \\ \quad \quad \text{Me} \end{array}$ <u>32d</u>	36	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{MeB} \quad \text{BMe} \\ \quad \quad \text{Me} \end{array}$	24	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{MeP} \quad \text{SiMe}_2 \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ <u>37d</u>	10
<u>18d</u> + PhPCl ₂	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{MeB} \quad \text{PPh} \\ \quad \quad \text{Me} \end{array}$ <u>33d</u>	84	"	?	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{PhP} \quad \text{SiMe}_2 \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ <u>38d</u>	6
<u>18d</u> + PCl ₃	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{MeB} \quad \text{PCl} \\ \quad \quad \text{Me} \end{array}$ <u>34d</u>	87	"	5	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl}_2\text{P} \quad \text{SiMe}_2 \\ \quad \quad \text{Cl} \end{array}$ <u>39d</u>	8
<u>18d</u> + PBr ₃	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{MeB} \quad \text{PBr} \\ \quad \quad \text{Me} \end{array}$ <u>35d</u>	89	"	5	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br}_2\text{P} \quad \text{SiMe}_2 \\ \quad \quad \text{Br} \end{array}$ <u>40d</u>	6
<u>18d</u> + AsCl ₃	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{MeB} \quad \text{AsCl} \\ \quad \quad \text{Me} \end{array}$ <u>36d</u>	100	"	-	-	-

Während die Reinigung der Phosphaborolidine 33d-35d destillativ mühelos war, lieferte selbst eine viermal durchgeführte fraktionierende Destillation, der aus der Reaktion von 18d mit MePCl₂ entstand-

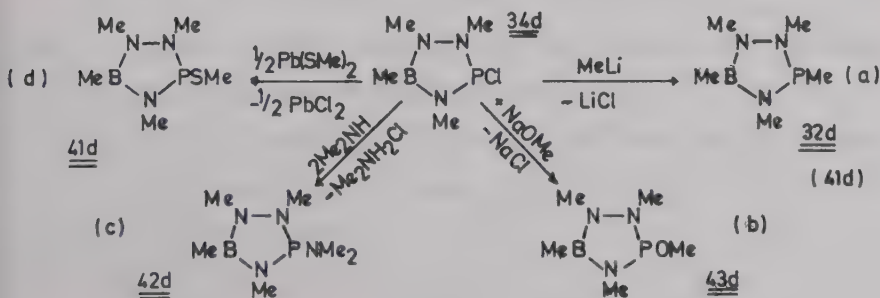
nen Produkte nur ein Gemisch von 32d und 19d im Molverhältnis 77:23.

Das unterschiedliche Verhalten von MePCl_2 während der Reaktion (39d) hängt wahrscheinlich mit dem stärker basischen Charakter des P-Atoms in MePCl_2 zusammen. So könnte MePCl_2 statt als Lewis-Säure mit N^2 , als Lewis-Base mit dem B-Atom in WW treten und gemäß (40d) zu dem Silylaminophosphin 37d und 19d führen, während bei den übrigen Phosphorhalogeniden dieses Verhalten viel weniger ausgeprägt sein wird. Die mit MePCl_2 anfallenden Nebenprodukte sind aber aus (40d) alleine nicht erklärbar. Hier spielen offen-

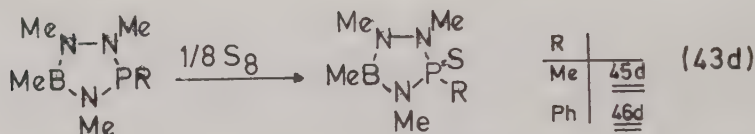
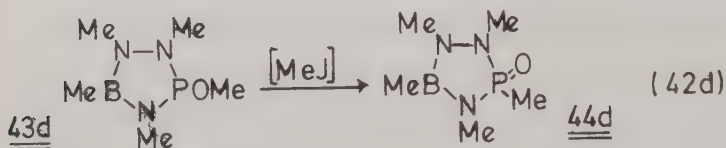


bar weitere Reaktionen der als Zwischenstufen entstehenden Ketten eine wesentliche Rolle, wobei auch Kettenkondensationen denkbar wären.

Das Cl-Atom an 34d läßt sich durch nucleophile Agentien leicht substituieren, wie das Reaktionsschema (41d) verdeutlicht.



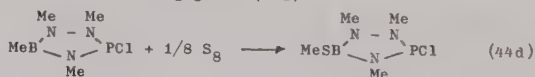
Die Umsetzungen verlaufen quantitativ. 43d unterliegt durch MeJ-Katalyse der Arbusov-Umlagerung zu der Phosphorylverbindung.



Ebenso leicht lagert der Phosphor von 32d und 33d Schwefel an; die Reaktion (35d) kann in Abwesenheit vom Lösungsmittel mit 32d zur "Explosion" führen.

46d wurde im Gemisch mit S₈ erhalten, wie die Elementaranalyse belegt.

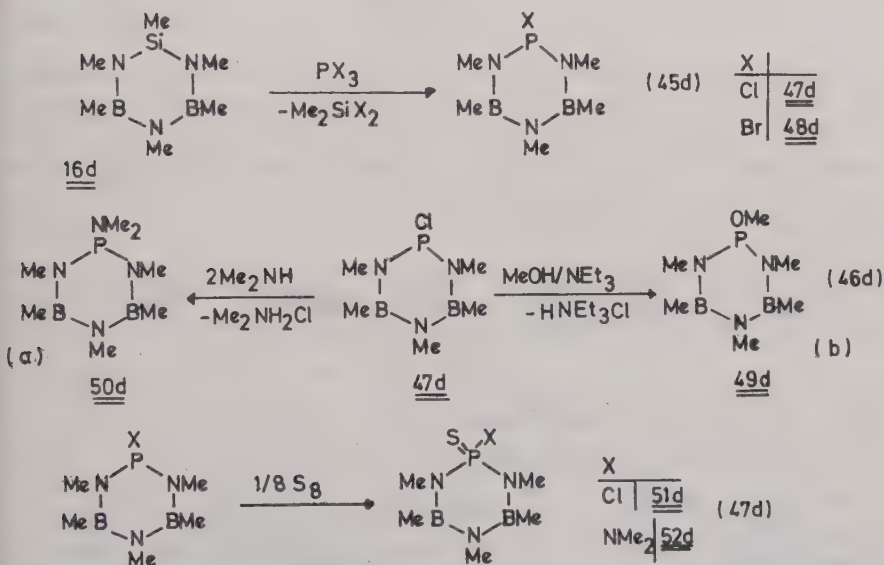
34d und 35d addieren auch bei 24-stündigem Rückflußkochen in Benzol keinen Schwefel. Aus der Schmelze von 34d mit überschüssigem Schwefel (16 Std. bei 130°C) lieferte die ¹H-NMR-Untersuchung des Produkts Hinweise auf eine partielle Schwefel-einschiebung in die B-C-Bindung gemäß (44d)



Alle Phosphaborolidine waren 3-4 Stunden bei 100°C stabil (NMR-Kontrolle); 34d ließ sich ohne Zersetzung sogar bis zu 180°C kurzfristig erhitzen. Die Phosphaborolidine sind also besser mit den thermostabilen Triazadiborolidinen, als mit den thermolabilen, zur Polymerisation neigenden Triazadiphospholidinen vergleichbar.

5.5.2 2-Phosphaborazine

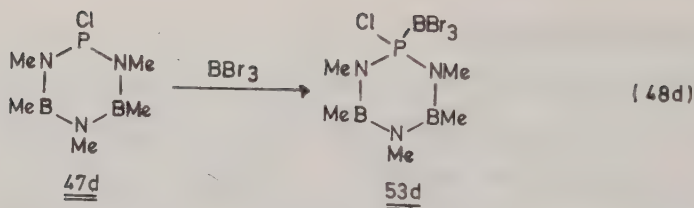
Analog zu 18d läßt sich die Me_2Si -Gruppe auch bei 5d durch PCl_3 oder zu dem Phosphaborazin 47d gemäß (45d) überführen, einer gelblichen, öligen Flüssigkeit.



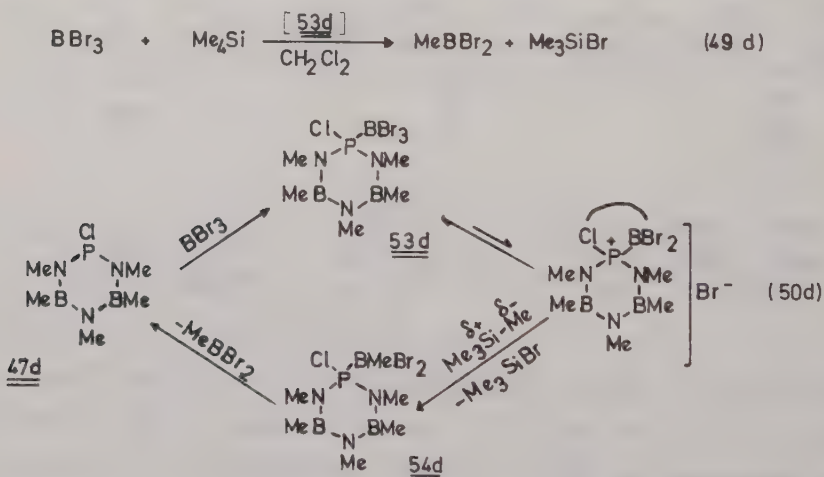
Die Substitution des Halogens mit Dimethylamin oder Methanol gelingt leicht gemäß (46d). Schwefel addiert, wenn auch bei 150°C , an den Phosphor von 47d, während die Sulfidinierung von 50d bereits bei Raumtemperatur in verdünnter CH_2Cl_2 -Lösung gemäß (47d) erfolgt.

5.6 Reaktionen des P-Chlor-Phosphaborazins 47d und Phosphaborolidins 34d mit Lewis-Säuren

47d addiert BBr_3 und liefert gemäß (48d) das kristalline, sehr hydrolyseempfindliche Addukt 53d und nicht - analog (51d) - ein Phosphenium-Kation.



Als Beispiel dafür, daß solche "exotischen" Heterocyclen durchaus eine sinnvolle Anwendung finden könnten, dient die überraschend - gemäß (49d) - verlaufende Methylierung von BBr_3 mit Me_4Si in Gegenwart von 53d (Molverhältnis 40:40:1):



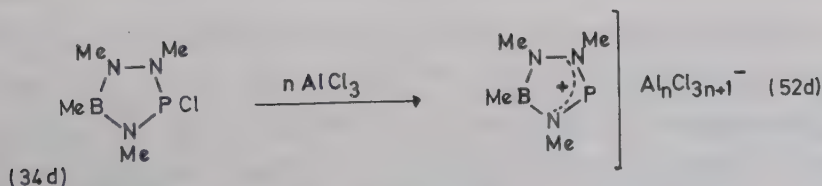
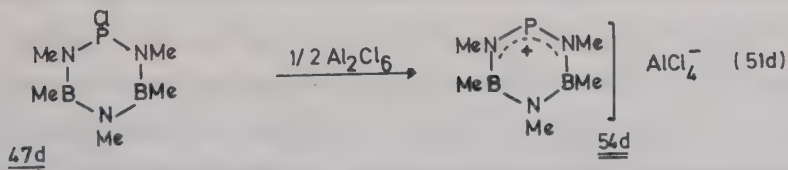
Diese Reaktion nach (49d) ist insofern unerwartet, als sich Me_4Si praktisch inert gegenüber BBr_3 verhält. In Gegenwart von 53d verläuft sie dagegen bereits in drei Tagen in CH_2Cl_2 -Lösung bei Raumtemperatur quantitativ. Eine mögliche Vorstellung zur Wirkung von 53d gibt der Vorschlag (50d).

54d bildet sich anhand ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchungen ebenfalls aus 47d und MeBBR_2 ; es wird aber nicht mehr weiter zu Me_2BBr

methyliert.

Eine katalytische Methylierung von PCl_3 , PBr_3 und AsCl_3 durch SiMe_4 gelingt in Gegenwart von 53d als Katalysator unter den gleichen Bedingungen nicht. Da PCl_3 , PBr_3 und AsCl_3 keine Addukte mit 47d bilden, kann eine Reaktion im Sinne von (50d) nicht ablaufen. 47d reagiert mit AlCl_3 (Molverhältnis 1:1) in CH_2Cl_2 exotherm. Führt man die Umsetzung unter Kühlung durch, so resultiert ein kristallines Produkt, das elementaranalytisch angenähert einem 1:1-Addukt entspricht. Laut ^1H -NMR liegt ein intaktes $\text{B}_2\text{N}_3\text{P}$ -Ring-System vor, jedoch ist das ^{31}P -NMR-Signal im Vergleich mit 47d drastisch zu tiefem Feld verschoben ($\Delta^{31}\text{P} = 142\text{ppm}$; siehe auch S.108). Dies ist ein sehr starkes Argument dafür, daß ein Phosphenium-Ion vorliegt, das sich gemäß (51d) bildet.

Die analoge Umsetzung von 34d nach (52d) bedarf mehr als 1 Mol AlCl_3 für ihren vollständigen Ablauf. Während NMR-Daten wieder auf die Bildung eines Phosphenium-Kations schließen lassen, sind die gefundenen C,H,N-Werte des untersuchten Produkts nicht mit einer stöchiometrischen Addition von AlCl_3 vereinbar.



5.7 Spektroskopische Untersuchungen

5.7.1 NMR-Daten

5.7.1.1 ^1H -NMR-Spektren

In den Tab. 3d-8d sind alle NMR-spektroskopischen Daten der dargestellten Verbindungen zusammengefaßt.

Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale bereitet auf Grund der Wahl von Methylgruppen als N- und B-Substituenten in den meisten Fällen keine Schwierigkeiten. Sie ist bei den Phosphaborazinen schon aus den Integral- und Kopplungsverhältnissen offensichtlich. Bei den Triazaphosphaborolidinen werden erwartungsgemäß drei CH_3N -Signale beobachtet. Diese Protonen können mit dem Phosphor koppeln. Die Zuordnung nutzt die Tatsache, daß die dem B-Atom benachbarten CH_3N -Gruppen durch Kernquadrupolrelaxation, eventuell auch durch nicht aufgelöste Kopplung, zum B-Atom verbreitert sind. Die dem P-Atom benachbarte CH_3N -Gruppe aus der Hydrazineinheit kann dadurch einwandfrei an der geringen Linienbreite ihres ^1H -NMR-Signals identifiziert werden. Die Zuordnung vom Signal der B-N-Hydrazino-Methylgruppe bereitet ebenfalls keine Schwierigkeiten, denn entweder ist es aufgrund der sehr kleinen Kopplungskonstante mit dem P-Atom (Cl- und Br-Derivat) oder aus einem Singulett der doppelten rel. Intensität von den übrigen Signalen leicht zu unterscheiden. Die Richtigkeit der Signalzuordnung wurde in einigen Fällen durch Doppelresonanzexperimente bestätigt¹⁴¹).

Die Erhöhung der Elektronendichte in den Ringen 42d und 43d durch π -Donatorsubstituenten ($\text{X}=\text{NMe}_2, \text{OMe}$) am Phosphor wird von einem Abschirmungsgewinn der NMe- und BMe-Protonen begleitet. Überwiegend induktiv ($\text{X}=\text{SMe}, \text{Cl}, \text{Br}$) oder konjugativ ($=\text{O}, =\text{S}$) Elektronendichte abziehende Substituenten bewirken demgegenüber eine Entschirmung.

Analoges gilt für Phosphaborazine.

Hinweis für die Phospheniumkationen ist die extrem starke Tieffeldverschiebung aller NCH_3 und BCH_3 -Signale. 0,8ppm für die BMe und 3,55ppm für die B-NCH_3 -P-Protonen von 54d sind die bisher stärksten beobachteten Tieffeldverschiebungen bei B-N-Systemen.

Die $\delta^1\text{H}$ -Werte für die Hydrazino-Methylgruppe 1 bleiben in etwa die gleichen wie für die analogen Triazadiborolidine des Typs

$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} - \text{N} - \text{B} - \text{X} \\ \diagdown \quad \diagup \\ 5 \quad 4 \end{array} \quad (140)$, was auch für die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte gilt. Dies ist auch ein Hinweis darauf, daß die Struktur der BN_2 -Gruppierung bei den Phosphaborolidinen annähernd der in den Triazadiborolidinen gleicht, d.h. daß die Substitution eines B-Atoms durch Phosphor in den Triazadiborolidinen keine Strukturänderung der zweiten BN_2 -Einheit herbeiführt.

Die wenigen Daten für Triazadiphospholidine sind für Benzol als Lösungsmittel angegeben und eignen sich somit auf Grund des Anisotropieeffekts vom Benzol nicht zum Vergleich¹⁶⁷⁾.

Die Kopplungskonstante $^3J_{\text{PNCH}}$ für die Hydrazino-P-methylgruppe 2 bewegt sich zwischen 19,3 bei 33d und 11,5 Hz für 45d und ist somit im absoluten Betrag stets größer als die Kopplungskonstanten für die BNCH_3 -P-Protonen (von 15,0 für 34d bis 8,0 Hz für 45d). Die Kopplungskonstanten zwischen P^{III} und den NCH_3 -Protonen sind im Absolutbetrag größer, im Vergleich zu den P^{V} -Verbindungen.

Bei 34d, 35d und 55d wird eine Kopplung mit den B-Hydrazino-Me-Protonen über 4-Bindungen hinweg beobachtet.

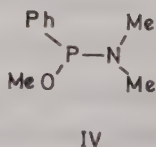
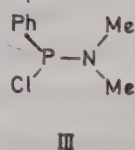
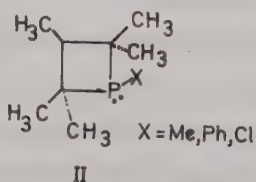
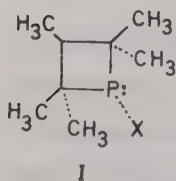
$^3J_{\text{PNCH}}$ erreicht bei den Phosphaborazinen mit Beträgen von 17,5 (47d) bis 12,5 Hz (52d) Werte wie bei den Triazaphosphaborolidinen.

Bei 47d, 48d und 54d wird sogar eine Kopplung über fünf Bindungen hinweg beobachtet. Völlig aus dem Rahmen fällt das OMe-Derivat 49d

mit $^3J_{\text{PNCH}} = 4,0 \text{ Hz}$; dies legt völlig verschiedene Strukturverhältnisse, verglichen mit anderen Phosphaborazinen, nahe. Sie werden weiter unten diskutiert.

Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der Triazaphosphaborolidine liegen im Erwartungsbereich. Für $\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}, \text{NMe}_2$ entsprechen die gefundenen Werte annähernd denen der Diazaphospholidine (vgl. Tab. 6d), während gegenüber den Diaminophosphinen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PX}$ eine Tieffeldverschiebung beobachtet wird (Tab. 7d). Bei den Phosphaborazinen sind die Werte für $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NMe}_2$ um ca. 8 ppm hochfeldverschoben im Vergleich zu analogen Phosphaborolidinen.

GRAY und CREMER¹⁴²⁾ zeigten, daß mit ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zwischen den Konformationsisomeren I und II unterschieden werden kann. Sie fanden nämlich, daß die Kopplungskonstante $^3J_{\text{PCC}}$ von 2,2,3,4,4-Pentamethylphosphetanen für die α -Methylgruppe von der Stellung des exocyclischen Phosphorsubstituenten zur



Methylgruppe abhängt; die Kopplung $^2J_{\text{PCC}}$ zu den exocyclischen C-Atomen der Methylgruppen ist groß (27-32 Hz), wenn der Phosphorsubstituent trans zu der α -Methylgruppe steht (d.h. cis zum "freien P-Elektronenpaar") und klein (4,9 bis 0 Hz), wenn sich der P-Substituent cis zu der Methylgruppe einstellt.

Analoges beobachteten auch M.P. SIMONIN et al.¹⁴³⁾ bei Aminophosphinen. Tieftemperatur ^{13}C -NMR-Spektren von III und IV zeigten, daß die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{PNC}}$ groß und positiv werden, wenn die CN-

Bindung cis zum "freien" Elektronenpaar steht (Abb.4d), während sie klein und negativ wird im Falle der trans-Konformation zum

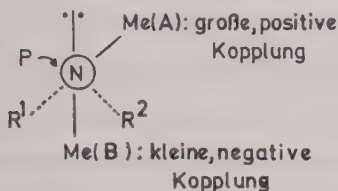


Abb.4d : Newman Projektion der Aminophosphine III und IV

P-Elektronenpaar. So wird im Falle der cis-Konformation (Me(A); Abb.4d) für III ein $^2J_{\text{PNC}}$ von +33,9 Hz, für IV ein Wert von +40,0 Hz bei -100°C beobachtet.

Bei einer Meßtemperatur von 30°C dagegen wird nur ein Signal mit

$^2J_{\text{PNC}}$ +12 Hz (III) bzw. +15,6 (IV) gefunden. In dieser Größenordnung bewegen sich auch die $^2J_{\text{PNC}}$ -Werte für $\underline{34d}$, $\underline{55d}$ und Diazaphospholidin $\begin{smallmatrix} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{P-Cl}$ (Tab.8d). Aus den $^2J_{\text{PNC}}$ -Werten kann man somit keine verbindliche Aussage über das Vorliegen eines bestimmten Konformationsisomeren für $\underline{34d}$ und $\underline{55d}$ machen. Ein planares Fünfringsystem würde zwar den Betrag der Konstante $^2J_{\text{PNC}}$ erklären (dafür spricht der ähnliche Betrag von $^2J_{\text{PNC}}$ bei $\underline{34d}$ und von $\underline{55d}$, bei dem eine ebene Struktur als sehr wahrscheinlich erscheint), würde aber eine schnelle Stickstoff-Inversion der PN_2 -Einheit nicht ausschließen, da sie nämlich ebenfalls zu Werten dieser Größenordnung führen würde (Mittel zwischen max. $J_{\text{PNC}} + \min \cdot J_{\text{PNC}}$ bei III = $+33,9 - 11,4/2 = 11,25$ Hz).

Dagegen beobachtet man bei $\underline{47d}$ mit $^2J_{\text{PNC}} = 42,7$ Hz die größte bisher gemessene Kopplungskonstante $^2J_{\text{PNC}}$. Dies kann nur mit einer starren Konformation der PN_2 -Einheit erklärt werden, bei der das

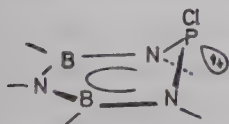


Abb.5d : Strukturvorschlag für $\underline{47d}$

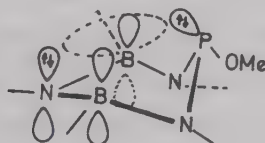


Abb.6d : Strukturvorschlag für $\underline{49d}$

Cl-Atom trans zu den P-(N-C)-Bindungen steht. Abb. 5d stellt die wahrscheinlichste Konformation für 47d dar. Bei dieser liegt die B_2N_3 -Ringeinheit "fast" auf einer Ebene (Dreiringmodelle sprechen für eine nur geringfügige Herausdrillung des Diborylaminstickstoffs von dieser Ebene), während das P-Atom fast um 45° von dieser Ebene herausgedrillt wird. Da bei Phosphinylaminen die Stickstoffinversion unterhalb von Raumtemperatur einfriert^{144,145}) (meist im Temperaturbereich von -40° bis -80°C), bildet 47d eine Ausnahme. Grund dafür ist offenbar die starke Beanspruchung des "freien" N-Elektronenpaares durch das "leere" p_z -B-Orbital, was eine Stickstoffinversion unterbindet.

Da die NMR-Daten aller Phosphaborazine und insbesondere die $^3J_{\text{PNCH}}$ -Werte, mit Ausnahme der vom OMe-Derivat (49d) innerhalb eines kleinen Bereiches nur wenig variieren, kann man auf ähnliche Strukturverhältnisse bei diesen Verbindungen schließen. Mit $^3J_{\text{PNCH}} = 4 \text{ Hz}$ ist der Wert für die Kopplungskonstante von 49d aber beträchtlich kleiner als bei den anderen Phosphaborazinderivaten. Der Grund kann, wie schon oben angedeutet, nur in gravierenden Strukturunterschieden liegen.

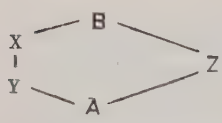
Bemerkenswert erscheint dabei die schlechte Abschirmung der Diborylamin- NCH_3 -Protonen ($\delta^1\text{H}$ 2,95ppm; Tab. 5d). Dies deutet auf eine stärkere π -(pp)-WW des doppelt besetzten p_z -N-Orbitals mit denen der zwei B-Atome im Vergleich z.B. zum 50d hin.

Belastung des Diborylaminstickstoffelektronenpaares bedeutet aber gleichzeitige Entlastung der zum P benachbarten N-Elektronenpaare. Dies läßt die Annahme zu, daß, während die BNB-Einheit eine Ebene bildet, die dem P-benachbarten N-Atome von dieser herausdrillen (Abb. 6d).

Der große Unterschied von $^3J_{\text{PNCH}}$ zwischen $\underline{49d}$ und $\underline{47d}$ $\Delta^3J_{\text{PNCH}} = 13,5$ Hz deutet gleichzeitig auf eine völlig andere Einstellung des "freien" P-Elektronenpaares in $\underline{49d}$ als in $\underline{47d}$ hin.

Ohne weitere elektronische Absättigung müßten die B-Atome in $\underline{49d}$ aufgrund der oben beschriebenen Strukturmerkmale zu einer schlechteren Abschirmung der B-Kerne in $\underline{49d}$ als in $\underline{47d}$ führen. Da dies nicht der Fall ist, kann man annehmen, daß das "freie" P-Elektronenpaar in WW mit den p_z -B-Orbitalen tritt und für ihre elektronische Absättigung, wie es Abb.6d vorschlägt, sorgt.

Tab.3d: NMR-Daten der Triazaphosphaborolidine

		Nr.	X	J _{PNNCH}	B	Z	J _{PNCH}	¹¹ B	³¹ P
MeN	BMe		Y	Y	A				
MeN	BMe	NMe 32d	2.89	-	0.21				
MeN	PMe		2.53	19.0	0.83	6.0	2.71	12.0	31.4 118.2
MeN	BMe	NMe 33d	2.75	-	0.30				
MeN	PPh		2.69	19.3	7.37 ^{a)}	?	2.81	12.0	31.6 -
MeN	BMe	NMe 34d	3.06	1.8	0.41				
MeN	PCl		3.07	17.5	-	-	2.99	15.0	32.3 116
MeN	BMe	NMe 35d	3.15	1.0	0.46				
MeN	PBr		3.13	16.7	-	-	3.05	12.5	31.8 186
MeN	BMe	NMe 43d	2.89		0.30				
MeN	POMe		2.72	15.5	3.05	7.75	2.80	11.0	32.3 126
MeN	BMe	NMe 42d	2.79	-	0.225				
MeN	PNMe ₂		2.51	17.8	2.33	9.0	2.61	11.7	31.8 119
MeN	BMe	NMe 41d	2.88	-	0.27				
MeN	PSMe		2.73	18.0	2.00	4.75	2.79	14.0	32.2 158.0
MeN	BMe	NMe 44d	2.86	-	0.28				
MeN	P(O)Me		2.65	11.75	1.44	15.5	2.69	11.0	32.8 48.2
MeN	BMe	NMe 45d	2.95	-	0.31				
MeN	P(S)Me		2.63	11.5	1.65	19.0	2.66	8.0	34.0 102.6
MeN	BMe	NMe 46d	2.93	-	0.37				
MeN	P(S)Ph		2.74	15.0		?	2.66	13.0	32.0 90.1
MeN	BMe	NMe 55d	3.15	2.75	0.35				
MeN	POAlCl ₇		3.51	12.5	-	-	3.10	12.0	34.0 228

Tab.4d: NMR-Daten von halogenierten Silylaminophosphinen

Verbindung	Nr.	NMe	J _{PNCII}	Me ₂ Si	J _{PNSiCH}	PMe	J _{PCH}
ClSiMe ₂ -NMe-PMeCl	10d	2.74	6.5	0.61	3.0	1.74	12.5
ClSiMe ₂ -NMe-PPhCl	38d	?	?	0.69	3.0	Ph=?	?
ClSiMe ₂ -NMe-PCl ₂	8d						
BrSiMe ₂ -NMe-PBr ₂	6d	3.04	5.5	0.84	4.0	-	-

Tab.5d: NMR-Daten von Monophosphaborazinen

X B	A Y	X B		X B	J_{PNCH}	A	J_{PEH}	Y	J_{BNBNCH}	^{11}B	^{31}P
MeN	PCl	BMe	47d	3.01	17.5	-	-	2.91	1.0	37.0	160.2
MeB	PMe	BMe		0.53							
MeN	PBr	NMe	48d	2.97	17.0	-	-	2.90	1.5	37.0	178.0
MeB	NMe	BMe		0.53							
MeN	POMe	NMe	49d	2.75	4.0	3.0	8.0	2.95	-	36.0	-
MeB	NMe	BMe		0.45							
MeN	P Me ₂	NMe	50d	2.66	14	2.43	8.25	2.72	-	35.5	126.0
MeB	NMe	BMe		0.39							
MeN	P(S)Cl	NMe	51d	3.17	15.5	-	-	2.86	-	37.5	102.0
MeB	NMe	BMe		0.56							
MeN	P(S)NMe ₂	NMe	52d	2.76	12.5	2.71	10.75	2.80	-	37.2	-
MeB	NMe	BMe		0.47							
MeN	POAlCl ₄ ⁻	NMe	54d	3.55	15.5	-	-	3.16	1.0	38.6	302.0
MeB	NMe	BMe		0.80							
MeN	ClPBr ₃	NMe	53d	3.28	13.5	-	-	2.89	-	40.75	-
MeB	NMe	BMe		0.64							

* = $-12.4/J = 207$ Hz

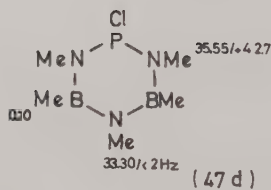
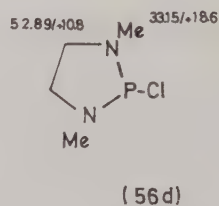
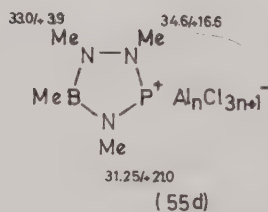
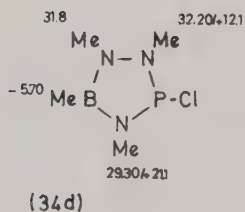
Tab.6d : ^{31}P -Werte für
Diazaphospholidine

	^{31}P (ppm) Lit. 146-7
X=Cl	167
OMe	123
NMe ₂	116

Tab.7d : ^{31}P -Werte für
Bis(dimethylamino)phosphine

(Me ₂ N) ₂ P-X	^{31}P (ppm) Lit. 146-7
X=Cl	160.0
OMe	138.0
NMe ₂	122.0
O	38.0
Me	
S	83.3
Me	
S	81.3
Ph	
S	91.1
Cl	

Tab. 8d: ^{13}C -Daten von 34d, 55d, 47d und NN'-Dimethyl-Chlorphospholidin 56d ((ppm)/J(Hz))



6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Versuche wurden, wenn erforderlich (Borane, Halogenosilane) unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel wurden vor ihrem Gebrauch durch übliche Verfahren absolutiert und mit trockenem N_2 gesättigt.

Die C,H,N-Werte wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. Bor wurde nach Aufschluß mit H_2SO_4 und H_2O_2 durch Titration der mit Mannit komplexierten Borsäure bestimmt.

Die Halogenide Br und Cl wurden argentimetrisch mit einem Potentiometer (Hillerkus Titrigraph, Typ SBR 2c) bestimmt.

6.2 NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen

Sämtliche Reaktionen wurden in ihrem Verlauf 1H und ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt. Entstandene Produkte wurden ebenfalls NMR-spektroskopisch analysiert. Die NMR-Daten von wiederholt auftretenden Verbindungen faßt Tab. A zusammen.

Tab. A 1H und ^{11}B -NMR-Daten wiederholt im Exp. Teil auftretender Verbindungen

Silan	$\delta^{1H}\text{-SiMe}$ (ppm)	$\delta^{1H}\text{-XMe}$ (ppm)	LM	Lit.
Me_4Si	0	-	-	-
Me_3SiCl	0.416	-	CH_2Cl_2	a)
Me_3SiCl	0.38	-	Et_2O	148
Me_3SiBr	0.58	-	CH_2Cl_2	a)
Me_2SiCl_2	0.78	-	CH_2Cl_2	a)
Me_2SiBr_2	1.10	-	CH_2Cl_2	a)
$(Me_3Si)_2NMe$	0.067	2.45	-	149
$(Me_2SiCl)_2NMe$	0.484	2.60	-	149
$(BrMe_2Si)_2NMe$	0.68	2.66	CH_2Cl_2	a)
$(Me_3Si)_3N$	0.166	-	CH_2Cl_2	a)
$(Me_3Si)_3N$	0.20	-	Et_2O	148
$(Me_2SiNMe)_3$	0.04	2.43	CH_2Cl_2	150

a) Bestimmt anhand einer authentischen Probe

Boran	$\delta^1\text{H BCH}_3$ (ppm)	Lit.	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	Lit.
Me_2BBr	1.14	13)	78.8	
MeBBr_2	1.42		62.5	
BBr_3	-		39.4	
PhBBr_2	-		57.9	
MeBCl_2	1.21		62.3	
BCl_3	-		46.5	
PhBCl_2	-		54.8	

Borazin	$\delta^1\text{H BCH}_3$ (ppm)	$\delta^1\text{H NCH}_3$ (ppm) ^{a)}	LM	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	L
$(\text{MeBNMe})_3$	0.47	2.89	CH_2Cl_2	35.8	9
$(\text{ClBNMe})_3$		3.19	"	33.8	
$(\text{BrBNMe})_3$		3.31 ^{a)}	"	28.7	

^{a)} bestimmt anhand einer authent. Probe

6.3 Ausgangsverbindungen

Als Handelspräparate standen zur Verfügung: Me_4Si , Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 , NH_3 , MeNH_2 , Me_2NH , NaNH_2 , $\text{MeHN-NHMe} \cdot 2\text{HCl}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, BCl_3 , BBr_3 , AlCl_3 , PCl_3 , MePCl_2 , PhPCl_2 , AsCl_3 , SnCl_4 , $n\text{-BuLi}$ in $n\text{-Hexan}$ und MeSH .

6.3.1 Im Arbeitskreis standen zur Verfügung: PhBCl_2 , PhBBr_2 , B(SMe)

MeB(SMe)_2 , Me_2BSMe , B(OMe)_3 , B(NMe)_2 , $\text{MeB} \begin{smallmatrix} \text{S-S} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{BMe}$,

$\text{MeB} \begin{smallmatrix} \text{Me-N-Me} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{BMe}$, $\text{MeB} \begin{smallmatrix} \text{S-S} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{BMe}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, und $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$.

6.3.2 Nach Literaturvorschriften wurden erhalten: SnMe_4 ¹⁵³⁾, MeBBr_2 ¹⁵⁴⁾, Me_2BBr ¹⁵⁵⁾, Me_3SiOMe ¹⁵⁶⁾, Me_3SiNHMe ¹⁵⁷⁾, $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ ¹⁵⁸⁾, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ¹⁵⁹⁾, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ ¹⁶⁰⁾, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ ¹⁵⁷⁾, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ ¹⁶⁰⁾, $(\text{Me}_2\text{SiNH})_3$ ¹⁶¹⁾, $(\text{Me}_2\text{SiNMe})_3$ ¹⁶²⁾, $(\text{ClMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}$ ¹⁶³⁾, $(\text{BrMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}$ ^{163a)}.

6.4 Beschreibung der Versuche

1) Umsetzung von Nonamethylcyclotrisilazan (1a) mit Me_2BBr (2a) (1:1)

1-Brom-1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7-enneamethyl-2,4,6-triaza-1,3,5- trisila-7-borheptan (3a) und seine Zersetzung

Zu der mit flüssigem N_2 eingefrorenen Lösung von 8.73g (33.4mmol 1a) in 15 ml CH_2Cl_2 tropfte man 4.04g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (33mmol) in 20ml CH_2Cl_2 . Nach langsamem Auftauen unter Rühren (3 h) zeigte die ^1H -NMR-Untersuchung, daß in Lösung nur 3a vorlag .

Dann wurde bei 1 Torr wurde CH_2Cl_2 verjagt; der ölige Rückstand erwies sich ebenfalls als unzersetzliches 3a. Die Destillation bei 1 Torr lieferte 4 Fraktionen, deren Zusammensetzung weitgehend (90%) aufgrund der ^1H -NMR-Signale qualitativ und quantitativ bestimmt werden konnte, und zwar wurden neben 1a, 3a, 5a und 4a noch 6a aufgefunden. Diese Fraktionen waren: Fraktion 1, Sdp. 41-44°C/1 Torr; 0.8g: 0.85mmol 1a, 1.28mmol 5a, 0.4mmol 4a und 0.69 mmol 6a; Fraktion 2, Sdp. 45-50°C/1 Torr, 1.1g: 1.72mmol 1a, 0.85mmol 5a, 0.75mmol 4a und 0.21mmol 6a; Fraktion 3, Sdp. 50-70°C/1 Torr, 2.05g: 2.72mmol 1a, 5.52mmol 3a, 0.2mmol 5a, 0.51 mmol 4a und 0.51mmol 6a; Fraktion 4, Sdp. 70-75°C/1 Torr, 3.4g: 1.89mmol 1a, 5.26mmol 3a, 1.4mmol 4a, 1.05mmol 6a; Rückstand: 2,1g: 0.52mmol 1a 5,14mmol 3a. Die Produkte, die sich in der vorgeschalteten Falle (-78°C) angesammelt hatten, ließen sich nicht eindeutig identifizieren. 74% der eingesetzten Stoffmenge wurden in diesen Fraktionen erfaßt. Bezogen auf eingesetzte 33mmol 1a haben (mindestens) 23% von 3a zu 1a zurückreagiert. 38.8% von 3a zu 1a blieben unzer-
setzt. 5a wurde mit 12.6% Ausb. erfaßt, 4a mit 9.1%, 6a fiel in 7.4% Ausb. an.

NMR-Daten von 3a in CH_2Cl_2 (ppm)

$\text{Me}_2\text{B} - \text{NMe} - \text{SiMe}_2 - \text{NMe} - \text{SiMe}_2 - \text{NMe} - \text{SiMe}_2$
 ^1H : 0.41 2.70 0.25 2.45 0.18 2.53 0.63
 ^{11}B : 52.6

2) Umsetzung von Nonamethylcyclotrisilazan (1a) mit Me_2BBr (2a)
(1:2)

Analog Vers.1 wurden 8.7g 1a (33mmol) in 5ml CH_2Cl_2 mit 8.1g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (67mmol) in 15ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte bei Raumtemp. 32,5% 5a, 42,5% 6a und 25% 4a an. Die Destillation ergab 11.3g eines Gemisches von 6a mit 5a vom Sdp. 28-32°C/1 Torr sowie 4.1g (20%) 4a vom Sdp. 38-40°C/2 Torr.

3) Umsetzung von Nonamethylcyclotrisilazan (1a) mit Me_2BBr (2a)
(1:2.8)

Nach Auftauen eines Gemisches von 8.7g 1a (33mmol) und 11.3g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (93mmol) in 25ml CH_2Cl_2 ließen $\text{CN}_3\text{N}[\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ 8a ($\delta^{11}\text{B} = 58.2\text{ppm}$, $\delta^1\text{H} = 2.91$, 0.58ppm (1:4)) und $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]_2$ 4a ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen. Lösungsmittel und 8a wurden bei 1 Torr abkondensiert. Danach gingen bei 29-30°C/2 Torr 6.6g (36%) 6a und bei 36-39°C/2 Torr 3.4g (12%) 4a über. Das Diborylamin muß möglichst schnell entfernt werden, da Hexamethylborazin, das aus ihm bei seiner Zersetzung entsteht, die Trennung der Produkte erschwert.

4) [(Bromdimethylsilyl)methylamino]dimethylboran (6a) aus Nonamethylcyclotrisilazan (1a) und überschüssigem Me_2BBr (2a)

Bei -78°C wurden zu 8.7g 1a (33mmol) in 30ml CH_2Cl_2 12.1g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (100mmol) in 25ml CH_2Cl_2 langsam getropft. Nach dem Auftauen und weiteren 10min Rühren bei Raumtemp. wurde alles Flücht-

tige bei 0.1-1 Torr (u.a. $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$, $\delta^{11}\text{B} = 58.2\text{ppm}$) abkondensiert, zum mit flüssigem N_2 eingefrorenen Rückstand nochmals 4.0g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ in 10ml CH_2Cl_2 zugefügt und nach 2tägigem Rühren bei Raumtemp. destillativ aufgearbeitet. Ausb. 15.9g 6a (72%) vom Sdp. $31-32^\circ\text{C}/2$ Torr.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BBrNSi}$ (207.9)

Ber. C 28.87 H 7.26 B 5.19 Br 38.41 N 6.73

Gef. C 30.89 H 7.36 B 4.9 Br 37.4 N 6.90

Mol.-Masse 209 (MS , ^{11}B , ^{81}Br)

5) Brom[(bromdimethylsilyl)methylamino]methylboran (10a) aus Nonamethylcyclotrisilazan (1a) und MeBBr_2

Wie vorstehend aus 19.5g CH_3BBr_2 (103mmol) und 8.7g 1a (33mmol) in 60ml CH_2Cl_2 . Nach Abklingen der exothermen Reaktion und Verjagen von CH_2Cl_2 und etwas $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$ gingen aus dem Rückstand bei 45°C Badtemp. und 1 Torr zunächst farblose Kristalle von $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ (Schmp. $95-96^\circ\text{C}$, $\delta^1\text{H} = 2.91$ und 0.46ppm (1:1) über. Nach Wechseln der Brücke destillierte man rasch 13.7g 10a (49%) vom Sdp. $40^\circ\text{C}/1$ Torr ab. 10a zerfiel in 5 d bei Raumtemp. in Hexamethylborazin und Dibromdimethylsilan.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BBr}_2\text{NSi}$ (272,9)

Ber. C 17.60 H 4.43 B 3.96 Br 58.56 N 5.13

Gef. C 18.28 H 4.50 B 4.2 Br 57.75 N 5.47

6) Brom[(bromdimethylsilyl)methylamino]phenylboran (11a) aus Nonamethylcyclotrisilazan (1a) und PhBBr_2 (1:3)

Ein unter Eiskühlung hergestelltes Gemisch von 8.7g 1a (33mmol) und 27.8g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$ (100mmol) in 20ml CH_2Cl_2 wurde 35 h bei Raumtemp. gerührt. Alles Flüchtige wurde dann bei 1 Torr abkondensiert. Aus dem Kondensat wurden 3.2g $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$ gewonnen.

Zum mit Festsubstanz durchsetzten Rückstand fügte man 10ml Hexan, ließ 12 h bei -30°C stehen und isolierte dann 5g $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNCH}_3)_3$ (16%) (mehrmals mit kaltem Hexan nachwaschen) vom Schmp. $260-261^{\circ}\text{C}^{(31)}$. Aus dem Filtrat wurden 20.7g rohes 11a isoliert, das bei der Redestillation 13.6g 11a (37%) vom Sdp. $75-78^{\circ}\text{C}/2$ Torr lieferte. Im Rückstand verblieb weiteres $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNCH}_3)_3$. 11a zersetzt sich schnell, insbesondere bei Lichteinwirkung.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{BBr}_2\text{NSi}$ (334.91)

Ber. C 32.30 H 4.21 B 3.23 Br 47.71 N 4.17

Gef. C 34.42 H 4.53 B 3.6 Br 46.98 N 3.73

7) Reaktion von Nonamethylcyclotrisilazan (1a) mit BBr_3 (1:5).

Darstellung von Dimethyldibromsilan

26.0g 1a (100mmol) in 20ml CH_2Cl_2 wurden mit 75g BBr_3 (300mmol) in 20ml CH_2Cl_2 bei -78°C umgesetzt. Nach 20 h Kochen unter Rückfluß wurden 43g $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$ (71%) vom Sdp. 112°C abdestilliert und 32.4g (90%) $(\text{BrBNCH}_3)_3$, Schmp. 143°C , $\delta^1\text{H} = 3.31\text{ppm}$, $\delta^{11}\text{B} = 29\text{ppm}$ (Lit. 28.7ppm) gewonnen. Nach dieser Methode ist $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$ präparativ sehr gut zugänglich.

8) Chlor[(chlordinethylsilyl)methylamino]phenylboran (12a) aus Nonamethylcyclotrisilazan und PhBCl_2 (1:3)

Wie unter 5) beschrieben aus 2.61g 1a (10mmol) und 4.61g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ (30mmol). 30 h Erhitzen auf 65°C . Destillation lieferte neben $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 3.6g (57%) 12a vom Sdp. $62^{\circ}\text{C}/2$ Torr. Identisch mit dem aus 16 erhaltenen Produkt.

9) Dichlor[(chlordinethylsilyl)methylamino]boran (13a) aus Nonamethylcyclotrisilazan (1a) und überschüssigem BCl_3

Analog (7) aus 2.62g 1a (10mmol) und 8.20ml BCl_3 (11.7g,

100mmol). Destillation nach 4 d gab 3,8g (62%) 13a vom Sdp. 25°C/1 Torr.

$C_7H_9BCl_3NSi$ (204.4)

Ber. C 17.63 H 4.43 B 5.28 Cl 52.04 N 6.85

Gef. C 18.63 H 4.67 B 5.0 Cl 51.3 N 6.60

10) Versuche zum Abbau von Nonamethylcyclotrisilazan (1a) mit $B(OMe)_3$, $B(NMe_2)_3$ und $B(SMe)_3$

1a wurde jeweils mit einem großen BX_3 -Überschuß ($X = OMe$, NMe_2 , SMe) versetzt und mehrere Stunden auf 60–85°C erhitzt.

1H -NMR-Spektren zeigten, daß in keinem Falle eine Reaktion stattgefunden hatte.

11) Darstellung von Dimethyldibromsilan aus Dimethylpolysiloxanen $(Me_2SiO)_x$ und BBr_3

Zu 165g (2.23mol) $(Me_2SiO)_x$ wurden bei 10°C 426.7g (1.7 mol) BBr_3 zugetropft und 6 Tage unter starkem Rühren zum Rückfluß erhitzt. Danach wurde der Kühler durch eine Destillationsbrücke ersetzt und destilliert. Ausbeute 286g (77%) Me_2SiBr_2 vom Sdp. 110–112°C. Der dunkelbraune, harzige Rückstand wurde nicht aufgearbeitet.

12) [(Bromdimethylsilyl)methylamino]dimethylboran (6a) aus 1,3-Dibrompentamethyldisilazan (4a) und Me_2BBr

3.50g 4a (10mmol) und 1.28g $(CH_3)_2BBr$ (10.6mmol) ließ man 2 d bei Raumtemp. in 5ml CH_2Cl_2 reagieren. Bei 1 Torr wurden CH_2Cl_2 und $(CH_3)_2SiBr_2$ verjagt. Der Rückstand brachte 1.83g (88%) 6a vom Sdp. 32°C/2 Torr. Das Produkt war mit dem aus 1a und $(CH_3)_2BBr$ gewonnenen identisch.

- 13) Brom[(bromdimethylsilyl)methylamino]methylboran (10a) aus 1,3-Dibrom-pentamethyl-disilazan (4a) und MeBBr₂-

Wie unter 4) wurden 3.05g 4a (10mmol) mit 1.85g CH₃BBr₂ (10mmol) in 5ml CH₂Cl₂ bei -78°C umgesetzt. Ausb. 2.0g (73%) (73%) 10a vom Sdp. 46°C/2 Torr als sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Das Produkt war spektroskopisch mit dem aus 1a und CH₃BBr₂ erhaltenen identisch.

- 14) Dibrom[(bromdimethylsilyl)methylamino]boran (14a) aus 1,3-Dibrompentamethyl-disilazan (4a) und BBr₃-

Analog 4) aus 3.05g 4a (10mmol) und 5.0g BBr₃ (20mmol) in 10ml CH₂Cl₂. Ausb. 2.12g (63%) 14a vom Sdp. 52°C/2 Torr C₃H₉BBr₃NSi (337.7)

Ber. C 11.59 H 2.91 B 3.47 Br 68.45 N 4.50

Gef. C 11.41 H 2.63 B 3.60 Br 68.11 N 4.27

- 15) Brom[(bromdimethylsilyl)methylamino]phenylboran (11a) aus 1,3-Dibrom-pentamethyldisilazan (4a) und PhBBr₂-

Wie unter 4) aus 3.05g 4a und d.5g C₆H₅BBr₂ (je 10 mmol) in 10ml CH₂Cl₂; 2 d Reaktionszeit. Ausb. 1.93g (58%) 11a vom Sdp. 75-78°C/2 Torr.

Das Produkt war spektroskopisch mit dem aus 1a und C₆H₅BBr₂ dargestellten identisch.

- 16) Chlor[(chlordimethylsilyl)methylamino]phenylboran (12a) aus 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan (23a) und PhBCl₂-

23stdg. Erhitzen von 3.37g 23 (15.6mmol) mit 2.63g C₆H₅BCl₂ (16.5mmol) bei 70°C und weitere 4 h bei 90°C lieferte (CH₃)₂SiCl₂ und 3.25g (85%) 12a vom Sdp. 64°C/2 Torr.

C₉H₁₄BCl₂NSi (246.0) Ber. B 4.39 Cl 28.82 N 5.69

Gef. B 4.7 Cl 28.35 N 5.71

17) Dichlor[(chlordimethylsilyl)methylamino]phenylboran (13a)
aus 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan (23a) und BCl₃

7.3g 23a (33mmol) in 10ml CH₂Cl₂ wurden mit 23.4g BCl₃
 (200mmol) bei -78°C versetzt. Nach 3 d bei Raumtemp. wurde alles
 Flüchtige bei 0°C und 1 Torr entfernt und der Rückstand destil-
 liert; Ausb. 6.1g (91%) 13a vom Sdp. 24°C/2 Torr (gekühlte Vorla-
 ge!). 13a ist ein sehr hydrolyseempfindliches Öl, das sich mit
 den üblichen protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln gut
 mischt.

C₇H₉BCl₃NSi (204.4)

Ber. C 17.63 H 4.43 B 5.29 Cl 52.04 N 6.85

Gef. C 19.63 H 4.67 B 5.0 Cl 51.3 N 6.60

PE-Spektrum; IE(eV): (1) 9.82, (2) 11.09, (3) 11.61, (4) 12.02,
 (5) 13.03, (6) 13.70, (7) 15.38, (8) 16.38

18) Methylthio[(methylthiodimethylsilyl)methylamino]methylboran (16a)

Zu einer Suspension von 7.0g (23.2mmol) Pb(SMe)₂ in 20ml Ben-
 zol wurden 5.0g (17mmol) 10a in 10ml Benzol unter starkem Rüh-
 ren zugetropft. Danach wurde 20min unter Rückfluß erhitzt, vom Un-
 löslichen (PbBr₂, Pb(SMe)₂) abgefrittet und mit 10ml Benzol nachge-
 waschen. Vom Filtrat wurde das Benzol im ÖPV entfernt und der Rück-
 stand destilliert. Ausb. 3.6g (94%) 16a vom Sdp. 63°C/2 Torr.

C₆H₁₈BN₂Si (207,2)

Ber. C 34.74 H 8.75 B 5.21 N 6.76

Gef. C 35.68 H 8.89 B 4.98 N 7.33

PE-Spektrum; IE(eV): (1) 8.72, (2) 8.99, (3) 10.10, (4) 10.65,
 (5) 11.96, (6) 12.57

19) Bis(methylthiodimethylsilyl)methylamin (15a)

Eine Suspension von 22g (73mmol) $\text{Pb}(\text{SMe})_2$ in 30ml Benzol wurde wie oben mit 21.1g (69mmol) 4a versetzt und 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Vom Unlöslichen wurde danach abgefrittet und mit 40ml Benzol nachgewaschen. Aus dem Filtrat wurde das Benzol im ÖPV entfernt. Der Rückstand lieferte 13.7g (82.6%) 15a als farblose Flüssigkeit vom $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{NS}_2\text{Si}_2$ (239.6) Sdp. $67^\circ\text{C}/2$ Torr.

Ber. C 35.10 H 8.83 N 5.85

Gef. C 35.12 H 8.04 N 6.15

20) Dimethylborylmethylamino(trimethylsilylmethylamino)dimethylsilan (24a)

Zu 5.7g (55mmol) Me_3SiNHMe wurden bei RT 33.8ml (55.4mmol) einer 1.64mol. n-BuLi-Lösung in n-Hexan zugetropft und die Mischung 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurden bei -60°C 11.5g (55.3mmol) 6a in 20ml n-Hexan zugetropft, langsam aufgetaut (ca. 1 Std.) und im ÖPV die Suspension zur Hälfte eingeeengt. Nach Abfritten vom Unlöslichen und Waschen mit 10ml Pentan wurden die Lösungsmittel im ÖPV entfernt und der flüssige Rückstand destilliert. Ausb. 10.1g (79.5%) 24a vom Sdp. $46^\circ\text{C}/2$ Torr

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{BN}_2\text{Si}_2$ (230.3)

Ber. C 46.96 H 11.82 B 4.69 N 12.17

Gef. C 45.65 H 11.68 B 4.38 N 12.57

PE-Spektrum; IE(eV): (1) 8.24, (2) 8.93, (3) 10.45, (4) 10.97

21) 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1,3,5-dimethylboryl-2,4,6-trisila-1,3,5-triaza-cyclohexan (25a)

Zu 4.4g (20mmol) $(\text{HNSiMe}_2)_3$ wurden bei ca. 10°C 36.9ml (60mmol) einer 1.63mol n-BuLi-Lösung in n-Hexan zugetropft und 4 1/2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurden bei -78°C 7.25g (60mmol) Me_2BBr in 10ml Hexan zugetropft. In ca. 1 Std. wurde auf Raumtemp. erwärmt und weitere 8 Std. gerührt. Dann wurde vom Unlöslichen abgefrittet und der Niederschlag (LiBr) mit 10ml Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Hexans im ÖPV lieferte die Destillation des Rückstands bei $75-78^\circ\text{C}/2$ Torr 5.1g Produkt.

Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Fraktion zeigte außer den Signalen von 25a auch die von 26a ($\delta^1\text{HBCH}_3$ 0.46; SiCH_3 0.26ppm) Aus der Signal-Intensität folgt, daß ein Gemisch von 82% 25a : 8% 26a vorlag. Nach dreimaliger Drehbandkolonnendestillation wurden schließlich 2.4g (35%) reines 25a vom Sdp. $78^\circ\text{C}/2$ Torr isoliert. Im Vorlauf reicherte sich 26a bis zu 35% an.

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_3\text{N}_3\text{Si}_3$ (339.1)

Ber. C 42.50 H 10.70 B 9.56 N 12.40

Gef. C 41.11 H 10.46 B 9.68 N 12.73

22) Bis(Methylbromboryl)trimethylsilylamin (9b)

30g (129mmol) 8b wurden in 30ml CH_2Cl_2 gelöst. Unter kräftigem Rühren tropfte man in 1 Std. 38.8ml (380mmol) MeBBr_2 hinzu. Nach 17stdg. Kochen unter Rückfluß entfernte man im ÖPV das CH_2Cl_2 , entstandenes Me_3SiBr und überschüssiges MeBBr_2 . Die fraktionierende Destillation des Rückstands lieferte bei $36^\circ\text{C}/1$ Torr 24.9g (65%) 9b als farblose, leicht hydrolysierende Flüssigkeit.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_2\text{Br}_2\text{NSi}$ (298.7)

Ber. C 20.11 H 5.06 B 7.24 Br 53.50 N 4.69

Gef. C 21.04 H 5.02 B 7.04 Br 52.86 N 4.77

Molmasse: Gef. m/e 284 (^{11}B , ^{79}Br ; ^{81}Br ; B_2Br_2 -Muster; s. Abb. 6)

PE-Spektrum; IE(eV): (1) 9.52, (2) 10.11, (3) 10.33, (4) 10.68,
(5) 11.01

Weitere Ansätze ähnlicher Größe lieferten Ausbeuten zwischen 60 und 70%.

23) Methylbordibromid und Tris(bromdimethylsilyl)amin (16b)

a) In einem mit trockenem N_2 gefüllten Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter teigt man 69.9g $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (13b) (0.30mol) mit 7ml CH_2Cl_2 an. Unter Außenkühlung mit Eiswasser tropft man langsam (75 min) 223g BBr_3 (0.89mol), das auf 0°C gekühlt ist, zu. Danach entfernt man das Kühlbad, läßt das Gemisch unter Rühren auf Raumtemp. kommen und bringt es nach 1 Std. im Verlauf von 60 min auf 45°C . Nach weiteren 30 min erhitzt man 3 Std. unter gelindem Rückfluß. Dabei nimmt die Mischung eine dunkelbraune Farbe an. Unter Abschalten des Rückflußkühlers wird direkt über diesen Kühler abdestilliert. Bis 58°C erhält man 10ml Vorlauf, der außer CH_2Cl_2 aus einem Gemisch von CH_3BBr_2 mit wenig $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ besteht. Zwischen 58 und 63°C gehen 152g Methylbordibromid über (Badtemp. bis 160°C). I.Vak. kondensiert aus dem Rückstand weiteres Methylbordibromid ab. Die Redestillation ergibt bei $58-60^\circ\text{C}$ 158g MeBBr_2 .

Umkristallisieren des festen Rückstands aus 20ml CH_2Cl_2 bei -20°C liefert farblose Nadeln, die mit einer gekühlten Fritte abgetrennt und i.Vak. von CH_2Cl_2 -Resten befreit werden. Nach zweimaligem Umlösen sublimieren die Kristalle bei $75^\circ\text{C}/2$ Torr, $\delta^1\text{H} = -0.92$.
Ausb. 55g (43%) 16b.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Br}_3\text{NSi}_3$ (428.2)

Ber. C 16.83 H 4.24 Br 55.98 N 3.27

Gef. C 17.03 H 4.75 Br 55.65 N 3.55

23) Reaktion von Nonamethyltrisilylamin (8b) mit BI_3 -

h) Zu 4.9g (12.5mmol) BI_3 in 10ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C 2.91g (12.5mmol) 8b in 5ml CH_2Cl_2 unter Rühren zugetropft. Dann wurde auf RT gebracht und eine Probe ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht; Signale bei 1.66, 1.35, 1.05, 0.93, 0.78, 0.71, 0.3, 0.18ppm; rel. Intensität 1.2, 0.4, 0.5, 3.8, 1.3, 1.0, 11.5, 1.3. Zuordnung: Signal bei 1.66ppm MeBI_2 , bei 1.35 Me_2BI , bei 0.93 und 0.3 $\text{IMe}_2\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0.18 $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$. Dann wurde ein Tag bei RT gerührt und anschließend das Leichtflüchtige im ÖPV entfernt. Der Rückstand färbte sich dabei zunehmen stärker blauviolett. Aus ihm konnte weder eine Verbindung abdestilliert noch durch Lösungsmittelbehandlung ein Produkt kristallin ausgefällt werden. Sein ^1H -NMR-Spektrum zeigte eine Vielzahl, größtenteils überlagerter Signale zwischen 0 und 1ppm. Die NMR-Spektren BMe_3 ($\delta^1\text{H}$ 0.81ppm; $\delta^{11}\text{B}$ 86.2ppm).

24) Reaktion von Nonamethyltrisilylamin (8b) mit Überschuß BCl_3 :
Isolierung von Dichlorboryl(bistrimethylsilyl)amin (11b)

Zu 4.6g (20mmol) 8b in 10ml Benzol wurden bei -70°C 12.2g (112.5mmol) BCl_3 kondensiert. Dann wurde 16 Std. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde überschüssiges BCl_3 verdampft und das Benzol sowie entstandenes Me_3SiCl im WV entfernt. Aus dem Rückstand kondensierte man 3.4g (71%) 11b bei $40^\circ\text{C}/1$ Torr aus.

NMR-Daten in CH_2Cl_2 : $\delta^1\text{H}$ 0.33ppm; $\delta^{11}\text{B}$ 36.3ppm; $\delta^{14}\text{N}$ 278ppm.

Lit.: $\delta^1\text{H}$ 0.3ppm⁶³); $\delta^{11}\text{B}$ 36.6ppm⁶¹).

25) Bis(methyldimethylaminoboryl)trimethylsilylamin (20b) aus 9b
und Me₃SiNMe₂

6.0g (20mmol) 9b in 20ml CH₂Cl₂ wurden mit fl.N₂ eingefroren. Dann wurden 5.7g (48mmol) Me₃SiNMe₂ zügig zugetropft. Anschließend wurde auf RT gebracht, 15 min gerührt und danach CH₂Cl₂, entstandenes Me₃SiBr und überschüssiges Me₃SiNMe₂ im ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 2.7g (68%) 20b vom Sdp. 63°C/12 Torr.
C₉H₂₇B₂N₂Si (226.6)

Ber. C 47.61 H 11.99 B 9.52 N 18.51

Gef. C 47.65 H 11.85 B 9.2 N 18.33

Molmasse: Gef. m/e 227(¹¹B)

26) Bis(methylmethoxyboryl)trimethylsilylamin (21b) aus 9b und
Me₃SiOMe

3.0g (10mmol) 9b wurden mit fl.N₂ eingefroren und mit 2.7g (50mmol) Me₃SiOMe versetzt. Dann wurde auf RT erwärmt und 1 Std. gerührt, danach unter Eiskühlung entstandenes Me₃SiBr und überschüssiges Me₃SiOMe im ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 1.7g (85%) 21b vom Sdp. 22°C/1 Torr.

27) Bis(methylmethylthioboryl)trimethylsilylamin (22b)

33.1g (109mmol) Pb(SMe)₂ wurde in 100ml Benzol suspendiert. Unter starkem magnetischem Rühren wurden 29.8g (100mmol) 9b in 50ml Benzol zugetropft und 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde vom Unlöslichen abgefrittet (PbBr₂ und überschüssiges Pb(SMe)₂) und mit 10ml Benzol gewaschen. Anschließend wurde das Benzol vom Filtrat im

ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 18.5g 79%) 22b
vom Sdp. 54°C/1 Torr.

$C_7H_{21}B_2NS_2Si$ (233.1)

Ber. C 36.07 H 9.08 B 9.28 N 6.01

Gef. C 36.27 H 8.88 B 9.2 N 5.39

PE-Spektrum; IE(eV): (1) 8.3, (2) 9.07, (3) 9.46, (4) 9.9, (5) 10.46,
(6) 10.99, (7) 11.71

28) Chlormethylboryl(methyldimethylaminoboryl)trimethylsilylamin

(25b) aus Bis(dimethylaminomethylboryl)trimethylsilylamin, 20b

Zu 1.113g (5.00mmol) 20b in 5ml CH_2Cl_2 , die mit fl. N_2 eingefroren waren, wurden 0.58g (5mmol) BCl_3 kondensiert. Dann wurde auf RT gebracht und 30min bei RT gerührt. Um BCl_3 -Verluste zu vermeiden, wurde ein mit Trockeneis/Isopropanol gespeister Kühler verwendet. Dann wurde das CH_2Cl_2 verdampft und durch die Zugabe von 5ml Pentan entstandenes $[Me_2NBCl_2]_2$ gefällt, das auf einer G_3 -Fritte abgesaugt und mit weiteren 5ml Pentan gewaschen wurde. Dann wurde das Pentan vom Filtrat im ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 0.35g (32%) 25b mit Sdp. 32-35°C/1 Torr.

$C_7H_{21}B_2ClN_2Si$ (218.4)

Ber. C 38.49 H 9.69 B 9.90 Cl 16.23 N 12.83

Gef. C 39.45 H 9.44 B 9.50 Cl 15.85 N 12.78

Molmasse: Gef. m/e 218 (^{11}B , ^{35}Cl)

PE; IE(eV): (1) 9.01, (2) 10.54, (3) 11.05, (4) 13.12

29) Brommethylboryl(methyldimethylaminoboryl)trimethylsilylamin(23b)

aus Bis(dimethylaminomethylboryl)trimethylsilylamin 20b

2.27g (10mmol) 20b in 10ml CH_2Cl_2 wurden mit fl. N_2 eingefroren und mit 2.5g (10mmol) BBr_3 in 3ml CH_2Cl_2 versetzt. Dann wurde aufgetaut und 5 min bei RT gerührt. Nun wurde unter Rückfluß im ÖPV so

gekocht, daß CH_2Cl_2 und entstandenes Me_2NBBR_2 in eine mit fl. N_2 gekühlte Falle kondensierten, während 23b im Kühler kondensierte und unter Rückfluß blieb. Nach Abkondensieren des Flüchtigen wurde der Rückstand destilliert. Ausb. 0.8g (31%) 23b vom Sdp. $43-44^\circ\text{C}/1$ Torr.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_2\text{BrN}_2\text{Si}$ (262.9)

Ber. C 31.98 H 8.05 B 8.22 Br 30.40 N 10.66

Gef. C 32.99 H 7.06 B 7.9 Br 30.16 N 10.67

30) Chlormethylboryl(methyldimethylaminoboryl)trimethylsilylamin (25b) aus Bis(dimethylaminomethylboryl)trimethylsilylamin 20b und PCl_3

Zu 6.78g (29.8mmol) 20b in 10ml CH_2Cl_2 , die mit fl. N_2 eingefroren waren, wurden 5.5g (40mmol) PCl_3 zugetropft und 30 min bei RT gerührt. Dann wurde CH_2Cl_2 und entstandenes Me_2NPCl_2 im ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 5.5g (85%) 25b vom Sdp. $34^\circ\text{C}/1$ Torr. Das Produkt war mit den aus 20b und BCl_3 dargestellten identisch.

31) Brommethylboryl(methyldimethylaminoboryl)trimethylsilylamin (23b) aus Bis(dimethylaminomethylboryl)trimethylsilylamin 20b und PBr_3

3.36g (14.8mmol) 20b wurden mit fl. N_2 eingefroren, mit 4.1g (14.8mmol) PBr_3 versetzt und 1 Std. bei RT gerührt. Dann wurde das CH_2Cl_2 und entstandenes Me_2NPBr_2 im ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 0.76g (17%) 23b mit Sdp. $44^\circ\text{C}/1$ Torr

32) Versuche zur Darstellung von Bis(chlormethylboryl)trimethyl-
silylamin (29b) aus 20b und überschüssigem PCl_3 bzw. von
Bis(brommethylboryl)trimethylsilylamin 9b aus 20b und über-
schüssigem PBr_3 .

20b wurde in einem NMR-Röhrchen mit den zehnfachen Volumen an
 PCl_3 bzw. PBr_3 versetzt und für 5 Std. bei $100-110^\circ\text{C}$ erhitzt. Die
NMR-Kontrolle zeigte, daß die Reaktionen auf den Stufen 25b bzw.
23b stehen blieben.

33) Brommethylboryl(dimethylaminomethylboryl)trimethylsilylamin (23b)
aus $(\text{BrCH}_2)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$ 9b und $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$

4.25g (14.2mmol) 9b wurden mit fl. N_2 eingefroren und mit 1.65g
(14.2mmol) $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ in 10ml CH_2Cl_2 versetzt. Anschließend wurde
auf RT erwärmt und 20 min gerührt, CH_2Cl_2 und entstandenes M SiBr
im ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 2.79g (76%)
23b vom Sdp. $44^\circ\text{C}/1$ Torr.

34) Brommethyl(methoxymethylboryl)trimethylsilylamin 24b aus
 $(\text{BrCH}_2)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$ 9b und Me_3SiOMe

2.9g (28.0mmol) Me_3SiOMe wurde mit fl. N_2 eingefroren und mit
8.0g (27mmol) 9b versetzt. Dann wurde die Reaktionsmischung auf RT
gebracht und 10 min unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde ent-
standenes Me_3SiBr im ÖPV entfernt und der flüssige Rückstand destil-
liert. Ausb. 4.6g (70%) 24b vom Sdp. $35-36^\circ\text{C}/1$ Torr.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{BrNOSi}$ (249.8)

Ber. B 8.65 Br 31.98

Gef. B 8.43 Br 31.67

35) Bis(dimethylaminomethylboryl)trimethylsilylamin (20b) aus
25b und $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ -

2.18g (10mmol) 25b in 5ml CH_2Cl_2 wurden mit fl. N_2 eingefroren und mit 3.5g (30mmol) $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ versetzt. Dann wurde auf RT gebracht und einen Tag lang gerührt. Anschließend wurde CH_2Cl_2 , entstandenes Me_3SiCl und überschüssiges $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ im ÖPV entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 1.13g (49.7%) 20b vom Sdp. 42-45°C/1 Torr

36) Dimethylaminomethylboryl(methoxymethylboryl)trimethylsilylamin
(26b) aus $\text{BrCH}_3\text{B-NSi}(\text{CH}_3)_3\text{-BCH}_3\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ 29b und Me_3SiOMe

2.6g (10mmol) 23b wurden mit fl. N_2 eingefroren und mit 1.9g (19.2mmol) Me_3SiOMe versetzt. Dann wurde auf RT gebracht und 1 Std. gerührt. Anschließend wurde entstandenes Me_3SiBr und überschüssiges Me_3SiOMe im ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 1.7g (79%) 26b vom Sdp. 28-29°C/1 Torr.

$\text{C}_8\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_2\text{OSi}$ (213.9)

Ber. C 44.91 H 11.28 N 13.13

Gef. C 45.76 H 11.46 N 13.06

37) Dimethylaminomethylboryl(methoxymethylboryl)trimethylsilylamin (26b) aus $\text{Me}_2\text{N-BMe-N}(\text{SiMe}_3)\text{-BMeCl}$ (25a) und Me_3SiOMe

2.32g (10.6mmol) 25b wurden mit 3.1g (29.8mmol) Me_3SiOMe versetzt und wie bei 26b aufgearbeitet. Ausb. 1.8g (81.9%) 26b mit Sdp. 28-30°C/ 1 Torr.

38) Dimethylaminomethyl(methylmethylthioboryl)trimethylsilylamin
(27b) aus $(\text{CH}_3)_2\text{N-BCH}_3\text{-NSi}(\text{CH}_3)_2\text{-BBrCH}_3$ 23b und $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$ -

Zu einer Suspension von 2.7g (8.9mmol) $\text{Pb}(\text{SMe})_2$ in 5ml Benzol wurden 1.2g (4.6mmol) 23b gegeben und für 30 min unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde vom Unlöslichen abgefrittet und mit 15ml Benzol

nachgewaschen. Anschließend wurde im ÖPV das Benzol entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 0.81g (77%) 27b vom Sdp. 50°C/1 Torr.

$C_8H_{24}B_2N_2SSi$ (230.07)

Ber. C 41.77 H 10.51 B 9.40 N 12.18

Gef. C 40.87 H 10.44 B 9.0 N 12.25

39) Dimethylaminomethylboryl(methylmethoxyboryl)trimethylsilylamin (26b) aus $CH_3OCH_2B-NSi(CH_3)_3-BBrCH_3$ 24b und Me_3SiMe_2 -

2.2g (8.8mmol) 24b wurden mit fl.N₂ eingefroren und mit 1.75g (15mmol) Me_3SiMe_2 versetzt. Dann wurde auf RT gebracht und 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde entstandenes Me_3SiBr und überschüssiges Me_3SiMe_2 im ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 0.9g (45%) 26b vom Sdp. 28°C/1 Torr.

40) Methylbromboryl(methyldimethylaminoboryl)trimethylsilylamin (23b) aus Bis(brommethylboryl)trimethylsilylamin (9b) und Bis(methyldimethylaminoboryl)trimethylsilylamin (20b)

3.0g (10mmol) 9b in 5ml CH_2Cl_2 wurden mit fl.N₂ eingefroren und mit 2.27g (10mmol) 20b in 5ml CH_2Cl_2 versetzt. Dann wurde auf RT gebracht und 1 Std. gerührt. Anschließend wurde das CH_2Cl_2 entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 4.93g (94%) 23b vom Sdp. 40-44°C/1 Torr.

41) Brommethylboryl(methylmethoxyboryl)trimethylsilylamin (24b) aus Bis(methylbromboryl)trimethylsilylamin (9b) und Bis(methylmethoxyboryl)trimethylsilylamin (21b)

Wie oben wurden 1.0g (5mmol) 21b in 2ml CH_2Cl_2 mit 1.5g (5mmol) 9b in 2ml CH_2Cl_2 versetzt. Dann wurde aufgetaut und 15 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde CH_2Cl_2 im ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 2.2g (80%) 24b vom Sdp. 33-35°C/0.9 Torr.

42) Komproportionierung von Bis(dimethylaminomethylboryl)trimethylsilylamin (20b) mit Bis(methylmethylthioboryl)trimethylsilylamin (22b) zu $(\text{CH}_3)_2\text{N-BCH}_3\text{-NSi}(\text{CH}_3)_3\text{-BCH}_3\text{-SCH}_3$

2.2g (10mmol) 20b und 2.3g (10mmol) 22b wurden 3 Tage auf 60°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte außer den Signalen von 27b noch die Signale von 20b und 22b (siehe Tab.3b). Aus der rel. Intensität entnimmt man, daß diese Umsetzung nur zu 40% zu 27b geführt hat. Da die Sdpe dieser 3 Verbindungen und insbesondere der von 22b (54°C/1 Torr) und 27b (50°C/1 Torr) sich nur sehr wenig unterscheiden, wurde auf eine destillative Aufarbeitung verzichtet.

43) Komproportionierung von Bis(methylbromboryl)trimethylsilylamin 9b mit Bis(methylmethylthioboryl)trimethylsilylamin (22b) zu $\text{Br}(\text{CH}_3)\text{B-NSi}(\text{CH}_3)_3\text{-BCH}_3\text{-SCH}_3$ (28b)

In einem NMR-Röhrchen wurden ca. 0.3g (1mmol) 9b mit ca. 0.25g (1mmol) 22b 7 Tage auf 120°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte danach außer den Signalen von 9b und 22b die Signale von 28b (Tab. 3b). Aus der rel.Intensität der Signale folgt, daß sich 9b und 22b nur zu 60% zu 28b umgesetzt hatten.

44) Versuche zur Darstellung von Brommethylboryl(methylmethylthioboryl)trimethylsilylamin 28b aus 22b und PBr_3

a) 2.3g (10mmol) 22b wurden mit fl. N_2 eingefroren und mit einer Lösung von 1.32g (4.9mmol) PBr_3 in 20ml CH_2Cl_2 versetzt. Unter Rühren taute man langsam bis RT auf. Eine ^1H -NMR-Untersuchung zeigte, daß 92 Mol% 28b neben 8 Mol% 9b und im gleichen Verhältnis $(\text{MeS})_2\text{PBr}$ ($\delta^1\text{H} = 2.33\text{ppm}/I_{\text{PH}} = 10.7\text{ Hz}$) und $(\text{MeS})_3\text{P}$ ($\delta^1\text{H} = 2.20\text{ppm}/J_{\text{PH}} = 10.5\text{ Hz}$) vorlagen. Nach Verdampfen von CH_2Cl_2 gab die fraktionierende Destillation zwei Fraktionen: I) 1.9g vom Sdp. 52-55°C/

2.5 Torr, II 0.4g vom Sdp. 55-56°C/2.5Torr. Nach einer ^1H -NMR-Untersuchung betrug das Molverhältnis $(\text{MeS})_2\text{PBr}:(\text{MeS})_3\text{P}:\underline{\underline{28b}}:\underline{\underline{9b}}$ in Fraktion I / 15:5:71:9 und in Fraktion II = 11:6:80:1.6.

b) Wie unter a) beschrieben, ließ man 2.3g (10mmol) $\underline{\underline{22b}}$ mit 2.7g (10mmol) PBr_3 reagieren. Die resultierende Lösung enthielt MeSPBr_2 ($\delta^1\text{H} = 2.50\text{ppm}/J_{\text{PH}} = 7 \text{ Hz}$), $(\text{MeS})_2\text{PBr}$ $\underline{\underline{28b}}$ und $\underline{\underline{9b}}$ im Molverhältnis 2:3:2:3. Durch fraktionierende Destillation ließ sich ebenfalls keine Komponente in reiner Form abtrennen.

45) Bis(chlormethylboryl)trimethylsilylamin ($\underline{\underline{29b}}$) aus
 $(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{B})_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ -($\underline{\underline{22b}}$) und BCl_3 -

Zu 3.6g (15.4mmol) $\underline{\underline{22b}}$ in 15ml CH_2Cl_2 , die mit fl. N_2 eingefroren waren, wurden 5.4g (46mmol) BCl_3 kondensiert. Dann wurde langsam (1 Std.) auf RT gebracht und 40 min bei RT so gerührt, daß das BCl_3 in einem mit Trockeneis/Isopropanol gespeisten Kühler zum Rückfluß kam. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte danach Signale bei $\delta^1\text{H}$ 2.35, 0.88 und 0.3; rel.Intensität = 2:2:3. Das Signal bei $\delta = 2.35$ wird monomeres MeSBCl_2 zugeschrieben, während die Signale bei 0.88 und 0.3ppm $\underline{\underline{29b}}$ zugeordnet wurden. Dann wurde bei 20 Torr CH_2Cl_2 und überschüssiges BCl_3 entfernt, der Rückstand für 1 Std. mit

Pentan digeriert und danach von dem angefallenen Feststoff durch Abfritten getrennt und mit 10ml Pentan nachgewaschen. Ausb. 3.4g (85%) $(\text{MeSBCl}_2)_3$. Aus dem Filtrat wurde das Pentan im WV entfernt und der Rückstand bei 25-30°C Ölbadtemperatur auskondensiert. Nach erneutem Umkondensieren isolierte man 2.4g (74.5%) $\underline{\underline{29b}}$, das mit 7% einer Me_3Si -Gruppen enthaltenden Verbindung* verunreinigt war. Auf diese Analyse des so erhaltenen $\underline{\underline{29b}}$ wurde aus diesem Grunde verzichtet.

* ($\delta^1\text{H}$ 0.36ppm; Zuordnung: $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{BMeCl}$)

46) Bis(chlormethylboryl)trimethylsilylamin (29b) aus

(CH₃SCH₃B)₂NSi(CH₃)₃- (22b) und PCl₃-

1.2g (5.1mmol) 22b in 5ml CH₂Cl₂ wurden mit fl.N₂ eingefroren und mit 0.7g (5.1mmol) PCl₃ versetzt. Dann wurde auf RT erwärmt und 1 Std. gerührt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte außer den Signalen von 29b jene von (MeS)₂PCl ($\delta^1\text{H}$ 2.28ppm; J_{PH} 9.5 Hz). Dann wurde CH₂Cl₂ im WV entfernt und aus dem Rückstand 0.52g (48.1%) 29b bei RT/1 Torr auskondensiert.

47) Methyldimethylamino(methylchlorboryl)trimethylsilylamin (25b) aus Methyldimethylaminoboryl(methylmethylthioboryl)trimethylsilylamin (27b) und BCl₃-

Auf 2.2g (9.5mmol) 27b in 5ml CH₂Cl₂, die mit fl.N₂ eingefroren waren, wurden 1.12g (9.5mmol) BCl₃ kondensiert. Dann wurde auf RT erwärmt und für 20 min gerührt. Anschließend wurde im WV CH₂Cl₂ entfernt. Dann wurden 10ml Pentan zugegeben und 2 Std. gerührt. Der dabei ausgefallene Feststoff (vermutlich (MeSBCl₂)₃) wurde mit 5ml Pentan gewaschen. Aus dem Filtrat wurde das Pentan im ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 0.79g (38%) 25b vom Sdp. 35°C/1 Torr.

48) Reaktion von Methyldimethylaminoboryl(methylmethylthioboryl)trimethylsilylamin (27b) mit BBr₃-

NMR-Versuch

In einem NMR-Röhrchen wurden 0.16g (0.69mmol) 27b mit dem neunfachen Volumen CH₂Cl₂ verdünnt und mit fl.N₂ eingefroren. Dann wurden mit einer Mikrospritze 0.06ml (0.69mmol) BBr₃ zugegeben. Das ¹H-NMR-Spektrum der auf RT gebrachten Reaktionslösung zeigte außer den Signalen von 23b die vom monomeren Br₂BSMe ($\delta^1\text{H}$ 2.43ppm).

49) Bis(methylmethoxyboryl)trimethylsilylamin (21b) aus

(CH₃SCH₃B)₂NSi(CH₃)₃ 22b und Methanol

Zu 4.65g (20mmol) 22b in 10ml Ether wurden bei -78°C 1.28g

Methanol in 5ml Ether getropft. Nach Erwärmen auf RT verdampfte man entstandenes MeSH durch Kochen unter Rückfluß. Bei 15 Torr wurde dann der Ether verjagt und der Rückstand destilliert.

Ausb. 3.0g (75%) vom Sdp. 22°C/1 Torr.

C₇H₂₁B₂NO₂Si (201.0)

Ber. C 41.84 H 10.53 B 10.76 N 6.97

Gef. C 42.05 H 10.15 B 10.3 N 6.90

PE-Spektrum; IE(eV): (1) 8.76, (2) 10.59, (3) 13.05

Molmasse: gef. m/e 201 (¹¹B).

50) Bromdimethylaminoboryl(brommethylboryl)trimethylsilylamin

(31b') aus (CH₃)₂NBMe-NSi(CH₃)₃-BCH₃Br (23b) und BBr₃-

0.67g (2.5mmol) 23b in 5ml CH₂Cl₂, die mit fl.N₂ eingefroren

waren, wurden mit 2.5g (10mmol) BBr₃ versetzt. Dann wurde auf RT gebracht und 2 min gerührt. Anschließend wurde im ÖPV CH₂Cl₂, entstandenes MeBBr₂ und überschüssiges BBr₃ entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 0.7g (84%) 31b' vom Sdp. 58-60°C/1 Torr.

C₆H₁₈B₂Br₂N₂Si (327.8)

Ber. C 21.99 H 5.54 N 8.55

Gef. C 22.0 H 5.86 N 8.32

PE-Spektrum; IE(eV): (1) 9.26, (2) 9.85, (3) 10.29, (4) 10.68

51) Bromdimethylaminoboryl(brommethylboryl)trimethylsilylamin (31b')

aus MeBCl-N(SiMe₃)-BMeNMe₂ (25b) und BBr₃-

Wie oben wurden 2.95g (13.5mmol) 25b in 5ml CH₂Cl₂ mit 5.1g

(20mmol) BBr₃ versetzt. Es wurde ebenfalls nur 2 min bei RT gerührt.

MeBBrCl, BBr₃ und CH₂Cl₂ wurden im ÖPV entfernt und der Rückstand

destilliert. Ausb. 3.0g (68%) 31b' vom Sdp. 58-62°C/1 Torr.

52) Bis(brommethylboryl)bromdimethylsilylamin (32b) aus
MeBB₂-N(SiMe₃)-BMeNMe₂ 23b und BBr₃-

2.0g (7.6mmol) 23b in 5ml CH₂Cl₂ wurden mit fl.N₂ eingefroren und mit 13g (50mmol) BBr₃ versetzt. Dann wurde auf RT gebracht und für 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wurde spektroskopisch verfolgt. Außer den Signalen von 32b, 23b, 31b' und Me₂NBB₂ ($\delta^1\text{H}$ 3.02ppm) beobachtete man während der gesamten Reaktionsdauer schwach intensive Signale bei 0.94 und 0.40ppm, die in der Endphase der Reaktion verschwanden. Dann wurde unter Rückfluß im ÖPV so gekocht, daß CH₂Cl₂, überschüssiges BBr₃ und entstandenes Me₂NBB₂ in einer mit fl.N₂ gekühlten Falle kondensierten, während 32b vom Kühler zurückgehalten wird. Dann wurde der flüssige Rückstand destilliert. Ausb. 1.9g (69%) 32b vom Sdp. 50-52°C/1 Torr.

C₄H₁₂B₂Br₃NSi (363,6)

Ber. C 13.21 H 3.33 B 5.95 Br 65.93 N 3.85

Gef. C 13.87 H 3.43 B 5.63 Br 65.24 N 3.96

53) Bis(brommethylboryl)bromdimethylsilylamin (32b) aus
(BrMeB)₂NSiMe₃ 2b und BBr₃-

Zu 3.5g (11.7mmol) 2b wurden 20.0g (79.7mmol) BBr₃ zugetropft und 5 Tage unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde überschüssiges BBr₃ und entstandenes MeBB₂ im ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 3.52g (82.6%) 32b vom Sdp. 50-54°C/1 Torr.

54) Dichlorboryl(methylchlorboryl)trimethylsilylamin (30b)
aus ClBMe-N(SiMe₃)-BMeNMe₂ 25b und BCl₃-

Zu 2.32g (10.6mmol) 25b in 10ml CH₂Cl₂, die mit fl.N₂ eingefroren waren, wurden 5.6g (47.7mmol) BCl₃ kondensiert. Dann wurde auf RT gebracht und 2 Std. gerührt. Danach wurde BCl₃ und entstan-

denes MeBCl_2 im WV verdampft, zum Rückstand 5ml Pentan gefügt und vom unlöslichen $(\text{Me}_2\text{NBCl}_2)_2$ abgefrittet. Aus dem Filtrat wurde anschließend das Pentan im WV entfernt und der Rückstand bei $25-35^\circ\text{C}$ Ölbadtemperatur umkondensiert. Ein Sdp. wurde nicht bestimmt. Nach nochmaligem Umkondensieren wurden 1.1g (45%) eines Gemisches von 30b mit ca. 4-5% einer Me_3Si -Gruppen enthaltenden Verbindung ($\delta^1\text{H}$ bei 0.42ppm) isoliert.

55) Bis(methylbromboryl)methylamin (34b)

4.6g (20mmol) $\text{MeB}(\text{NMeSiMe}_3)_2$ in 30ml CH_2Cl_2 wurden mit fl. N_2 eingefroren und mit 18.5g (100mmol) MeBr_2 versetzt. Dann wurde aufgetaut und 15 min bei RT gerührt. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte quantitative Umsetzung zu 34b an. Dann wurde das CH_2Cl_2 , entstandenes Me_3SiBr und überschüssiges MeBr_2 bei 0°C im ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 2.4g (25%) 34b vom Sdp. $37^\circ\text{C}/1$ Torr. (Die Destillation wurde beim Erscheinen der ersten Spur sublimierenden $(\text{MeBNMe})_3$ abgebrochen!) 34b war nach 2 Wochen bei -25°C noch unzersetzt.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}$ (240.54)

Ber. B 8.98 Br 66.43 N 5.82

Gef. B 9.24 Br 65.78 N 6.34

Erhöhte man dagegen die Temperatur auf 60°C , dann zerfiel 34b innerhalb von 3-4 Std. quantitativ zu MeBr_2 und $(\text{MeBNMe})_3$, die anhand ihrer NMR-Spektren identifiziert wurden.

56) Thermische Zersetzung von Bis(methylbromboryl)trimethylsilylamin (9b)

7.00g (23.4mmol) 9b wurden in einem 10ml-Kolben mit Destillationsbrücke, die mit einer auf -78°C gekühlten Vorlage verbunden war, in 2.5 Std. auf $180-190^\circ\text{C}$ erhitzt. Dabei destillierte langsam

eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 40-100°C. Ihr ^1H -NMR-Spektrum enthielt Signale bei $\delta^1\text{H}$ 1.10 und 0.53ppm; rel.Intensität 16.5 : 8.7; Zuordnung $\text{Me}_2\text{BBr}/\text{Me}_3\text{SiBr}$ entsprechend einem Molverhältnis von 74:26. Ausb. 2.4g. Ein kleiner Teil des stark verkohlten Rückstands wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte Signale bei 0.9, 0.83, 0.81 und 0.79ppm. Die rel. Intensität der einzelnen Signale konnte nicht ermittelt werden, da ausser sehr kleinen $\Delta^1\text{H}$ -Werten eine Integration durch starke Untergrundsignale gestört war.

Aus dem Rückstand konnten durch Feststoffdestillation 0.91g einer kristallinen Verbindung isoliert werden. Sie war zu ca. 30% durch mehrere Verbindungen verunreinigt, die durch ihre ^1H -NMR-Signale bei 0.93, 0.58, 0.53, 0.36, 0.30ppm NMR-spektroskopisch sichtbar wurden. Versuche, diese Verbindung durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 , Et_2O , Pentan/ CH_2Cl_2 , Benzol zu reinigen, blieben erfolglos. NMR-Daten in CH_2Cl_2 : $\delta^1\text{H}$ bei 0.83, 0.81ppm; rel.Intensität 2:3; $\delta^{11}\text{B}$ 40.8ppm. Diese Daten legen nahe, daß es sich bei dem festen Produkt um 32b handelte.

57) Darstellung von 1,2-Bis(brommethylboryl)-1,2-dimethylhydrazin
(4c) aus

a) 1,2-Bis(trimethylsilyl)-1,2-dimethylhydrazin (3c) und MeBr_2

Zu 15.6g (76,5mmol) 3c in 20ml CH_2Cl_2 , die mit fl. N_2 eingefroren waren, wurden 42.6g (229mmol) MeBr_2 zügig zugetropft. Anschließend wurde langsam aufgetaut. Während des Auftauens bildete sich, obwohl die Reaktionskomponenten noch fest waren, eine tiefblaue Schicht zwischen dem Boran und der Silylaminlösung. Nach dem Auftauen wurde 10 min bei RT gerührt. Dabei schlug die Farbe der Lösung von blau nach braun um. Lösungsmittel, entstandenes Me_3SiBr sowie überschüssiges MeBr_2 wurden im ÖPV verjagt und der Rückstand destilliert;

Ausb. 11.2g (54.3%) 4c vom Sdp. $50^\circ\text{C}/2$ Torr.

4c war nach mehrmonatiger Lagerung bei RT unzersetzt.

b) 1,2-Bis(bromdimethylsilyl)-1,2-dimethylhydrazin und MeBr_2

Wie oben wurden 1.37g (4.10mmol) des Silylhydrazins in 5ml CH_2Cl_2 mit 5.57g (30.0mmol) MeBr_2 versetzt. NMR-spektroskopisch erfolgte quantitative Umsetzung zu Me_2SiBr_2 und 4c. Die destillative Aufarbeitung brachte 0.32g (29.1%) 4c vom Sdp. $47-49^\circ\text{C}/2$ Torr. Die eingesetzte Substanzmenge war zu gering, um eine bessere Ausbeute zu erreichen.

c) Oktamethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadisilan und MeBr_2

Wie unter b) wurden 1.45g (6.65mmol) Tetrazadisilin in 5ml CH_2Cl_2 mit 7.42g (40.0mmol) MeBr_2 umgesetzt. Ausb. 2,32g (65.0%) 4c vom Sdp. $48-50^\circ\text{C}/2$ Torr.

58) Darstellung von 1,2-Bis(dichlorboryl)-1,2-dimethylhydrazin $\underline{\underline{5c}}$ aus $\underline{\underline{5c}}$ und BCl_3

5.0g (24.5mmol) $\underline{\underline{5c}}$ wurden in 10ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -78°C gekühlt. Nach Aufkondensieren von 11.1g (94.8mmol) BCl_3 wurde aufgetaut und 2 Std. bei RT gerührt, so daß das BCl_3 an einem Trockeneiskühler unter Rückfluß kochte. Die Lösung färbte sich dabei tiefblau. Nach Austausch des Trockeneiskühlers durch einen Wasserkühler verjagte man bei RT die größte Menge des überschüssigen BCl_3 . Eine ^1H -NMR-Analyse der inzwischen braungefärbten Lösung zeigte außer dem Me_3SiCl -Signal weitere bei 3.12, 3.31, 3.40 und 3.50ppm. Zwischen diesen waren noch weitere Signale geringer Intensität zu erkennen. Die rel.Intensitäten waren 2.8:2.1:1.0:1.4. CH_2Cl_2 , BCl_3 und entstandenes Me_3SiCl wurden dann im WV verjagt. Zurück blieb eine z.T. feste braune Masse, aus der man bei 2 Torr und Ölbadtemperatur bis zu 100°C 0.81g (5%) $\underline{\underline{5c}}$ abkondensierte.

$\delta^1\text{H} = 3.15$; $\delta^{11}\text{B} = 32.8$; $\delta^{14}\text{N} = 245\text{ppm}$

$\text{C}_2\text{H}_6\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2$ (221.14)

Ber. C 10.84 H 2.73 B 9.76 Cl 64.01 N 12.64

Gef. C 12.85 H 3.40 B 9.60 Cl 63.85 N 12.74

In dem extrem hydrolyseempfindlichen, farblosen, flüssigen $\underline{\underline{5c}}$ bildeten sich in 24 Std. bei RT sehr wenige kleine Nadeln, die anhand der NMR-Spektren ($\delta^1\text{H}$ 2.88; $\delta^{11}\text{B}$ 9.0ppm) als das Dimere $\underline{\underline{5ca}}$ identifiziert wurden. Erwärmen auf 30°C bewirkt das Lösen von $\underline{\underline{5ca}}$ in $\underline{\underline{5c}}$. ^1H -NMR-Spektren zeigten, daß 5% $\underline{\underline{5ca}}$ vorlagen.

59) Umsetzung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)-1,2-dimethylhydrazin mit BBr_3

1.5g (7.4mmol) $\underline{\underline{5c}}$ in 15ml CH_2Cl_2 wurden mit fl. N_2 eingefroren. Dann wurden 8.00g (31.8mmol) BBr_3 zügig zugetropft und das Reaktions-

gemisch innerhalb 1 h auf RT gebracht. Es färbte sich dabei intensiv blau. CH_2Cl_2 , entstandenes Me_3SiBr und überschüssiges BBr_3 wurde im ÖPV verjagt. Aus dem zähen, dunkelbraunen Rückstand destillierte bzw. sublimierte bis zu einer Ölbadtemperatur von 100°C und einem Druck von 1-2 Torr kein Produkt. Im Rückstand blieb ein "Harz". Versuche, den harzartigen Rückstand mit CH_2Cl_2 , CCl_4 , Benzol, Cl-Benzol, Et_2O oder THF in Lösung zu bringen, blieben erfolglos. Auf eine weitere Untersuchung dieses Rückstands wurde daher verzichtet.

60) Darstellung von 1,2-Bis(dimethylaminomethylboryl)-1,2-dimethylhydrazin (6c)

Zu 3,8g (14.1mmol) 4c in 10ml CH_2Cl_2 , die mit fl. N_2 eingefroren waren, wurden 4.2g (35.9mmol) Me_3SiMe_2 zügig zugetropft. Dann wurde in ca. 1 h auf RT erwärmt. CH_2Cl_2 , entstandenes Me_3SiBr sowie überschüssiges Me_3SiMe_2 wurden im WV verjagt und der flüssige Rückstand destilliert. Ausb. 1.8g (65%) 6c vom Sdp. $69.71^\circ\text{C}/14$ Torr.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_4$ (197.8)

Ber. C 48.55 H 12.22 B 10.93 N 28.30

Gef. C 48.79 H 12.38 B 11.3 N 28.55

(61) Tetramethyl-1,3,4,2,5-oxadiazadiborolidin (9c)

a) Umsetzung von (BrMeBNMe)₂ 4c mit Me_3SiOMe

Zu 5.0g (18.6mmol) 4c wurden bei -78°C 5.6g (53.8mmol) Me_3SiOMe zugetropft. Die Reaktionsmischung färbte sich dabei blau. Anschließend wurde auf RT erwärmt und 8 Std. unter Rückfluß erhitzt. Dabei entwich ein sehr leichtflüchtiges Produkt, das, in CH_2Cl_2 eingeleitet, durch sein ^1H -NMR-Spektrum als MeBr identifiziert wurde ($\delta^1\text{H}=2.63\text{ppm}$). CH_2Cl_2 , entstandenes Me_3SiBr sowie überschüssiges Me_3SiOMe wurden so- dann im WV verjagt und der feste Rückstand bei $110^\circ\text{C}/13$ Torr sublimiert.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum in CH_2Cl_2 zeigte Signale bei 31.2ppm, 12.5ppm sowie ein sehr breites Signal bei 22ppm und erweist sich somit als identisch mit dem von $\underline{\underline{9c}}$ ⁶⁹). Nach einer weiteren Sublimation erhielt man 1.6g (69%) $\underline{\underline{9c}}$ mit Sublp. 55-60°C/2 Torr.

b) Umsetzung von ClMeBNMe_2 ($\underline{\underline{18c}}$) mit Me_3SiOMe

Wie oben wurden 1.5g (8.3mmol) $\underline{\underline{18c}}$ mit 5.2g (50mmol) Me_3SiOMe versetzt und 10 Std. unter Rückfluß erhitzt. Dabei wurde eine Gasentwicklung festgestellt. Ausb. 0.61g (57%) $\underline{\underline{9c}}$; Sublp. 105°C/12-13 Torr. Identifiziert wurde $\underline{\underline{9c}}$ anhand seines ^{11}B -Spektrums.

c) Umsetzung von $(\text{BrMeBNMe})_2$ ($\underline{\underline{4c}}$) mit NaOMe

2.0g (37mmol) NaOMe in 10ml Benzol wurden mit 5.0g (18.6mmol) $\underline{\underline{4c}}$ versetzt und 15 Std. unter Rückfluß erhitzt. Vom Unlöslichen wurde durch Abfritten getrennt. Dann wurde das Benzol im WV verjagt und der Rückstand sublimiert. Ausb. 1.9g (81.5%) $\underline{\underline{9c}}$ mit Sublp. 110°C/12-13 Torr. Die Identifizierung von $\underline{\underline{9c}}$ erfolgte wie oben.

(62) Darstellung von $(\text{BrMeBNMe})_2$ ($\underline{\underline{4c}}$) aus Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin ($\underline{\underline{10c}}$) und Brom

Zu 3.7g (26.13mmol) $\underline{\underline{10c}}$ Thiadiazadiborolidin in 5ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C 1.18g (26.1mmol) Br_2 in 5ml CH_2Cl_2 langsam (ca. 0.5h) zugetropft. Dann wurde die Kühlung entfernt und das Gemisch innerhalb einer Std. auf RT gebracht. Nach 1 stdg. Rühren schied sich ein leicht gelblich gefärbter Feststoff aus. Von der auf die Hälfte des Volumens eingeeengten Reaktionslösung wurde der Feststoff abgefrittet, mit CH_2Cl_2 gewaschen und im ÖPV getrocknet. Anhand seines Schmelzpunktes (113°C, Lit. 120¹⁶⁵) wurde er als Schwefel identifiziert. Dann wurde aus dem Filtrat das CH_2Cl_2 im ÖPV verjagt und der Rückstand destilliert. Ausb. 4.0g (57%) $\underline{\underline{4c}}$ vom Sdp. 48-52°C/2 Torr.

63) Nachweis von Bis(brommethylboryl)-methylamin (34b) aus 2,3,4,5-Tetramethyl-1-thia-3,4-diaza-2,5-Diborolidin und Brom (12c)

0.23g (1.6mmol) 12c wurden im zehnfachen Volumen CH_2Cl_2 gelöst und das Gemisch mit fl. N_2 eingefroren. Dann wurden mit einer Mikrospritze 0.25g (1.59mmol) Br_2 zugegeben. Nach Erwärmen auf RT zeigte das ^1H -NMR-Spektrum Signale bei 3.35ppm, 3.06ppm, 1.15ppm und 0.79ppm (rel.Intensität: 1:0.9:2.1:1.9). Es handelte sich also um ein etwa 1:1 Gemisch von noch unumgesetztem 12c und entstandenem 34b. Die tiefbraune Farbe der Reaktionslösung ist möglicherweise auf S_2Br_2 zurückzuführen. Nach weiterer Zugabe der gleichen Menge an Br_2 (0.25g = 1.59mmol) beobachtete man im ^1H -NMR-Spektrum nur die Signale von 34b ($\delta^{11}\text{B}=51.8\text{ppm}$).

64) Umsetzung von $\text{S}(\text{MeBNMe})_2\text{SiMe}_2$ (13c) mit Br_2 : Hexamethylborazin

Zu 2.35g (11.8mmol) 13c in 5ml CH_2Cl_2 , die mit fl. N_2 eingefroren waren, tropfte man 1.88g (11.8mmol) Br_2 in 5ml CH_2Cl_2 in ca. 10 min zu. Dann wurde auf RT gebracht und 15 min gerührt. Es schied sich ein amorpher, gelblicher Niederschlag aus. Eine Probe aus der Reaktionslösung zeigte im ^1H -NMR-Spektrum Signale mit folgenden ^1H -Werten:

NCH_3	BCH_3	SiCH_3	Da einige der Signale nicht mit genügender Genauigkeit getrennt integriert werden konnten, wird hier nur die Summe ihrer rel.Intensität angegeben: $\text{NCH}_3(\text{A})$ 1.00: $\text{NCH}_3(\text{B}+\text{C})$ 7.94: $\text{SiCH}_3(\text{D})$ 3.21: $\text{BCH}_3(\text{A})$ 1.00: $\text{BCH}_3(\text{B})+\text{SiCH}_3(\text{A})$ 7.00: $\text{BCH}_3(\text{C})+\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{B})$ 7.1
A = 3.00	0.97	0.83	
B = 2.90	0.85	0.50	
C = 2.86	-	0.48	
D = -	1.11	-	

Aus den $\delta^1\text{H}$ -Daten erfolgt die Zuordnung: A zu $\text{BrCH}_3\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ B für 14c, C zu $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ und D zu $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$. $\delta^{11}\text{B}$ 44.5 und 36.7 ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum sind 14c und Hexamethylborazin zuzuordnen,

wobei das für 10a bei 45.1ppm zu erwartende Signal von dem des 14c offenbar wegen seiner geringen Intensität verdeckt ist.

Nach Aufnahmen der Spektren wurde im ÖPV das Reaktionsgemisch etwa zur Hälfte eingeeengt und der Feststoff durch Abfritten getrennt, gewaschen und im ÖPV getrocknet. Durch seinen Smp. von 115°C wurde er als Schwefel identifiziert (Lit. Smp. 120°C). Dann wurde CH_2Cl_2 und entstandenes Me_2SiBr_2 im ÖPV verjagt. Aus dem Rückstand sublimierten 1.13g (88.0%) Hexamethylborazin bei Subl.p. 35-45°C/2 Torr, ohne daß 10a oder 14c ebenfalls isoliert werden konnten.

Die nach der Reaktion entnommene Probe, wurde dann weiter spektroskopisch verfolgt. Die Lage der Signale änderte sich dabei mit der Zeit nicht, wohl aber ihre rel.Intensität, die ich nachfolgend teilweise als Summe von rel.Intensitäten, wiedergebe:

Zeit (Std.)	rel.Intens.	$\text{NCH}_3(\text{A})$	$\text{NCH}_3(\text{B+C})$	$\text{SiCH}_3(\text{D})$	$\text{BCH}_3(\text{A})$	$\text{BCH}_3(\text{B})+\text{SiCH}_3(\text{A})$	$\text{BCH}_3(\text{C}')+\text{SiCH}_3(\text{B})$
0.5		1.00	7.94	3.21	1.00	7.00	7.10
3.5		1.00	5.41	3.00	1.00	3.76	5.64
24		1.00	7.70	6.76	1.00	2.35	7.23
48		1.00	18.83	19.16	1.00	2.00	18.33

Nach 5 Tagen RT waren nur mehr die Signale von Hexamethylborazin und Me_2SiBr_2 zu erkennen (rel.Intens. $\text{NCH}_3:\text{BCH}_3:\text{SiCH}_3 = 1.00:1.01:0.98$).

65) Umsetzung von 2,5-dimethyl-1,3,4-trithia-2,5-diborolan (17c) mit einem Überschuß an Br_2

Etwa 0.1ml 17c wurden im NMR-Röhrchen mit ca. 1ml Br_2 versetzt. Der Reaktionsablauf wurde dann NMR-spektroskopisch verfolgt. 17c hatte nach zwei Tagen bei RT abreagiert, während nach ca. 1 Tag etwa 3/4 von 17c in MeBBr_2 übergegangen waren ($\delta^1\text{H}$ 1.41ppm, $\delta^{11}\text{B}$ 62.8ppm).

- 66) Darstellung von 1,2-Bis(chlormethylboryl)-1,2-dimethylhydrazin
(18c) aus 2,3,4,5-Tetramethyl-1-thia-3,4-diaza-2,5-diborolidin
(10c) und PCl_3

Zu 7.0g (49mmol) 10c wurden 4.48g (32.6mmol) PCl_3 gegeben und das Gemisch unter Rühren zwei Std. auf 90°C erhitzt. Anschließend wurde der gebildete gelbliche Feststoff abgefrittet und mit 10ml CH_2Cl_2 gewaschen. Aus dem Filtrat wurde dann CH_2Cl_2 im WV verjagt und der Rückstand destilliert. Ausb. 8.26g (92.0%) 18c vom Sdp. 63°C/20 Torr.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$ (180.67)

Ber. C 26.59 H 6.69 Cl 39.24 N 15.50

Gef. C 27.05 H 7.04 Cl 39.00 N 15.76

Molmasse: gef. m/e 180 (^{11}B , ^{81}Br)

Der abgefrittete Feststoff wurde dann bis 120°C im ÖPV von 1 Torr erhitzt, ohne daß etwas sublimierte. Ausb. 1.75g (83.3%) " P_2S_3 " (siehe Reaktion 21c).

- 67) Darstellung von $(\text{BrMeBNMe})_2$ (4c) aus 2,3,4,5-Tetramethyl-1-thia-3,4-diaza-2,5-diborolidin (10c) und PBr_3

Zu 10.0g (70.4mmol) 10c wurden 13.4g (49.4mmol) PBr_3 gegeben und unter Rühren zwei Std. auf 80-90°C erhitzt. Es wurde wie vorstehend aufgearbeitet. Ausb. 15.0g (78.0%) 4c vom Sdp. 41°C/0.1 Torr.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2$ (269.59)

Ber. C 17.82 H 4.49 Br 59.28 N 10.39

Gef. C 18.29 H 4.73 Br 58.50 N 10.42

Molmasse: Gef. m/e 180 (^{11}B , ^{35}Cl)

Der Feststoff wurde wie oben behandelt. Ausb. 2.77g (92.9%) " P_2S_3 ".

- 68) Darstellung von 1,2-Bis(fluormethylboryl)-1,2-dimethylhydrazin
(19c)

Zu 5.5g (38.75mmol) 10c wurden 7.0g (39.16mmol) SbF_3 zugegeben und unter Rühren vier Std. auf 90°C erhitzt. Alles Leichtflüchtige

wurde dann im HV abkondensiert. Ausb. 5.5g (96.1%) 19c. Das so erhaltene 19c wurde anschließend destilliert. Ausb. 4.6g (80.4%) 19c mit Sdp. 57.5°C/190 Torr.

$C_4H_{12}B_2F_2N_2$ (147.47)

Ber. C 32.51 H 8.18 B 14.63 N 18.96

Gef. C 32.48 H 7.41 B 14.98 N 19.82

Molmasse: Gef. m/e 148(¹¹B)

69) Umsetzung von Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin

(12c) mit PCl₃ und PBr₃

Jeweils 10mmol 12c wurden in 5ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 20mmol Phosphorhalogenid versetzt und 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Es wurde keine Reaktion beobachtet (NMR-Kontrolle).

70) Umsetzung von Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan 17c mit überschüssigem PCl₃; NMR-Versuch

In einem NMR-Röhrchen wurden ca. 0.1ml 17c mit ca. 1ml PCl₃ versetzt. Dann wurde das Röhrchen abgeschmolzen und die Mischung 5 Tage auf 100°C erhitzt. Die NMR-Kontrolle (δ^1H 1.42ppm; $\delta^{11}B$ 63.1ppm) zeigt vollständige Umsetzung zu MeBCl₂ an.

71) Umsetzung von 10c, 12c und 17c mit überschüssigem PI₃
NMR-Versuch

NMR-Kontrolle zeigte, daß bei 80°C in Benzol keine der Verbindungen innerhalb eines Tages mit überschüssigem PI₃ reagierte.

72) Thermische Zersetzung von (BrMeBNMe)₂ (4c); Isolierung von (CH₃)₆B₄N₄

3.90g (14.5mmol) 4c wurden in einem 5ml-Kolben mit Destillationsbrücke, die mit einer auf -78°C gekühlten Vorlage verbunden war, in zwei Std. auf 140° bis 160°C erhitzt. Dabei destillierte

langsam eine farblose Flüssigkeit über (Sdp. 45–85°C). Ihr ^1H -NMR-Spektrum enthielt Signale bei $\delta^1\text{H}$ 2.66, 1.43, 1.18ppm; rel.Intens. 11.0:8.6:5.7; Zuordnung: $\text{MeBr}/\text{MeBBR}_2/\text{Me}_2\text{BBR}$ entsprechend einem Molverhältnis von 50.0, 37.3, 12.7. Ausb. 1.75g. Der Rückstand wog 1.98g, Verluste 0.17g (4.4%). Ein kleiner Teil des z.T. verkohlten Rückstands wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen (nicht alles war löslich). Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigte Signale bei 3.83, 3.66, 3.20, 3.00, 2.87, 2.66, 2.56, 1.13, 0.83, 0.73, 0.60, 0.55, 0.50ppm. Da alle Signale außer jenen bei 2.83 und 0.5 ppm von schwacher Intens. waren, ist hier die Summe aller anderen in diesem Bereich liegenden angegeben. NCH_3 -Bereich 4.5:8.3 (2.83ppm); BCH_3 -Bereich 7.0:15.5 (0.5ppm). Da viele Signale z.T. in der Nähe der Hauptsignale lagen, ist ein Auswertungsfehler nicht ganz ausgeschlossen. Aus dem Rückstand wurden 0.58g (43.3% berechnet anhand der Reaktion(29c) 20c vom Sublp. 60°C/1 Torr (Lit.⁶⁹⁾ 100°C/1 Torr!) isoliert.

$\delta^1\text{H}$ 2.81/0.5ppm; rel.Intens. 1:2; $\delta^{11}\text{B}$ 36.1 (Lit.⁶⁹) $\delta^1\text{H}$ 2.8/0.5ppm; $\delta^{11}\text{B}$ 35.5ppm)

Molmasse: Gef. m/e 190 (^{11}B) ber. für $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_4\text{N}_4$: 189.48. Ein 70 eV Massenspektrum des so isolierten Produkts erwies sich als identisch mit dem in der Literatur beschriebenen⁶⁹).

Das ^1H -NMR-Spektrum eines kleinen Teils des stark "verkohlten" Sublimationsrückstands zeigte "Berge von Signalen" im NCH_3 sowie BCH_3 Bereich. Aus diesen ragten Signale heraus mit $\delta^1\text{H}$ 2.61/0.7ppm und einer rel.Intens. (bei grober Abschätzung) 1:3.

73) Umsetzung von $(\text{BrMeBNMe})_2$ (4c) mit Br_2 im Molverhältnis 1:2

NMR-Versuch.

In einem NMR-Röhrchen wurden 0.29g (1.1mmol) 4c im ca. 15fachen

Volumen CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.54g (2mmol) Br_2 versetzt. Nach einer Std. hatte sich bei RT keine nennenswerte Menge an 4c umgesetzt (NMR-Kontrolle). Nach weiteren zwei Tagen bei RT zeigte ein ^1H -NMR-Spektrum der z.T. "verglasten" Lösung Signale mit $\delta^1\text{H}$: Multipl. von 8.26 bis 7.33 mit Max. bei 7.90ppm; 5.63ppm; Multipl. von 3.73 bis 2.9ppm mit Max. bei 3.4ppm; 1.39ppm; Multipl. von ca. 1.2 bis 0.5ppm mit Max. bei 0.9ppm. Das Signal bei 1.59ppm wird entstandenem MeBBr_2 zugeordnet.

- 74) Umsetzung von Hexamethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (1c) mit $(\text{BrMeBNMe})_2$ (4c) zu Pentamethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (21c)
- 2.2g (13mmol) 1c wurden in 5ml CH_2Cl_2 gelöst und mit fl. N_2 eingefroren. Dann wurden 3.54g (13.1mmol) 4c in 5ml CH_2Cl_2 zügig zugeotropft. Nach langsamem Erwärmen (1,2 Std.) wurde bei ca. -30°C eine Probe entnommen, die, nachdem sie auf RT gebracht wurde, NMR-spektroskopisch vermessen wurde. Das ^1H -Spektrum der z.T. glasartig erstarrenden Probe zeigte (hauptsächlich) stark verbreitete Signale ($h1/2$ von TMS 10Hz) bei δ 3.00/2.78/0.30ppm. Obwohl eine Integration nicht mehr möglich war, konnte man anhand eines Originalspektrums diese Signale der Verbindung 21c zuordnen (Lit.⁶⁹) $\delta^1\text{H}$ 3.00/2.80/0.32 ppm).
- Die Reaktionslösung wurde schließlich auf RT gebracht. Sie erstarrte wie die oben beschriebene Probe zu einer in CH_2Cl_2 , Benzol, Cl-Benzol, THF und Et_2O unlöslichen gelatineartigen Masse. Auf eine Weiterverarbeitung dieses Produkts wurde verzichtet.

- 75) Umsetzung von Pentamethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (21c) mit Br_2 im Molverhältnis 1:1

5mmol Ansatz. Wie oben durchgeführt. Keine Blaufärbung beobachtet. Erstarrt wie oben zu einer gelatineartigen Masse.

76) 1-Trimethylsilyl-2,5-dimethyl-1-aza-3,4-dioxa-2,5-diboro-
lidin (1d)

5.0ml (4.15g=23.3mmol) $\text{Me}_3\text{Si-O-O-SiMe}_3$ (4d) wurden in 10ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -78°C abgekühlt. Unter Rühren. Unter Rühren bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß tropfte man langsam 6.6g (22mmol) $\text{Me}_3\text{SiN(BMeBr)}_2$ (9b) in 10ml CH_2Cl_2 hinzu. Danach entfernte man das Kühlbad und ließ auftauen. Nach 15 min Rühren bei RT wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war danach die Umsetzung beendet. Nach Verjagen von CH_2Cl_2 und Me_3SiBr im Vakuum destillierten 3.0g (76%) 1d beim Sdp. $74^\circ\text{C}/16$ Torr. Das Produkt wurde bei $20^\circ\text{C}/1$ Torr umkondensiert.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{B}_2\text{NO}_2\text{Si}$ (170.9)

Ber. C 35.14 H 8.85 N 8.20

Gef. C 35.20 H 8.74 N 8.10

Molmasse: Gef. m/e 171 (^{11}B)

1d wurde 2 Stdn. auf 100°C erhitzt, ohne daß sichtbare Zersetzungserscheinungen (NMR-Kontrolle) in Erscheinung traten.

77) Oktamethyl-1,3-disila-5-bora-2,4,6-triaza-cyclohexan (7d)

2.55g (21.6mmol) Bis(methylamino)dimethylsilan wurden mit 26.2ml (43mmol) einer 1.64m n-BuLi-Lösung in n-Hexan, versetzt und solange unter Rückfluß gehalten, bis kein Butan mehr entwich (3 Stdn.) Dann wurde mit CO_2 /Isopropanol gekühlt und mit 6.1g (22mmol) $\text{MeBBr-NMe-SiMe}_2\text{Br}$ (10a) in 6ml Hexan versetzt. Dann wurde langsam (1.5 Stdn.) auf RT gebracht und drei Stdn. gerührt. Vom entstandenen LiBr wurde durch Abfritten getrennt; es wurde mit Hexan gewaschen. Aus dem Filtrat wurde das LM im ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausbeute 4.2g (82%) 7d vom Sdp. $35-36^\circ\text{C}/$

1 Torr. Das in der Vorlage flüssig abgefangene Produkt kristallisierte innerhalb ca. 10 min zu schönen farblosen Blättchen, die an Luft schnell verwitterten.

$C_8H_{24}BN_3Si_2$ (229.3)

Ber. C 41.91 H 10.55 B 4.72 N 18.33

Gef. C 40.84 H 9.92 B 4.48 N 18.18

78) Heptamethyl-1-sila-3,5-dibora-2,4,6-triaza-cyclohexan (5d)

23g (100mmol) $MeB(NMeSiMe_3)_2$ in 25ml CH_2Cl_2 wurden bei $0^\circ C$ mit 27g (100mmol) $BrMeB-NMe-SiMe_2Br$ in 10ml CH_2Cl_2 vereint und 24 Std. bei RT gerührt (notwendig für deren quantitativen Umsatz). Das 1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte danach folgende Signale (in ppm; in Klammern die rel.Intensität):

a: 2.86(1.6); b: 2.7(1.6); c: 2.59(3.0); d: 1.09(1.0); e: 0.57(11.1); f: 0.48(1.5); g: 0.34(3.0); h: 0.116(3.0). Zuordnung:

a, f Hexamethylborazin; b, c, g, h 5d; d Me_2SiBr_2 ; e Me_3SiBr .

Neben Hexamethylborazin (26.3%) lagen also 73.7% 5d vor. Dann wurden das Me_3SiBr und Me_2SiBr_2 im ÖPV verjagt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Nach 3-4ml Vorlauf erhielt man 13.5g (Sdp. $29-32^\circ C/1$ Torr) eines Gemisches von Hexamethylborazin und 5d im Molverhältnis 1:4. Eine zweite fraktionierende Destillation erbrachte bei $32-33^\circ C/1$ Torr 8.9g eines 1:6.5-Gemisches der beiden Borazine.

79) Reaktion von Nonamethylcyclotrisilazan (1a) mit

$MeBBr-NMe-SiMe_2Br$ (10a)

2.6g (10mmol) 1a wurden in 10ml CH_2Cl_2 gelöst und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Dann wurden 2.7g (10mmol) $BrMeB-NMe-SiMe_2Br$ (10a) in 5ml CH_2Cl_2 zugetropft und anschließend auf RT gebracht. Die exotherme

Reaktion machte sich durch Erwärmen der Reaktionslösung auf 35-40°C bemerkbar. Nach halbstündigem Rühren wurde eine Probe entnommen und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Sie zeigte folgende Signale (statt der rel.Intensität wird in Klammern die Signalthöhe angegeben, da die Signale sich auf einen kleinen Bereich konzentrieren und die Integration nicht eindeutig ist). Da die CH_3B -Signale stets breiter als die CH_3Si -Signale sind, geben die Höhen auch nicht das richtige Flächenverhältnis wieder: $a=2.68(3.4)$; $b=2.63(4.0)$; $c=2.57(5.5)$; $d=2.53(7.7)$; $e=2.45(3.5)$; $f=2.41(4.0)$; $g=1.08(4.8)$; $h=0.63(17.0)$; $j=0.33(4.0)$; $i=0.28(6.5)$; $k=0.20(4.5)$; $l=0.11(6.0)$; $m=0.08(6.0)$; $n=0.06(9.0)$. Zuordnung: $b, h = \text{MeN}(\text{SiMe}_2\text{Br})$; $a, c, j, k = \text{Monosilaborazin } (\underline{\underline{5d}})$; $d, e, i, n = \text{Disilaborazin } (\underline{\underline{7d}})$; $g = \text{Me}_2\text{SiBr}_2$; e, l, m könnten zu Dibrompolysilanzanketten gehören. Auf eine destillative Aufarbeitung dieses Gemisches wurde wegen der zu erwartenden ähnlichen Sdpe der Silaborazine und des $\text{MeN}(\text{SiMe}_2\text{Br})_2$ (4a) verzichtet.

80) Reaktion von Nonamethylcyclotrisilazan (1a) mit $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{BMeBr})_2$ (9b)

Wie oben wurden 2.6g (10mmol) 1a in 5ml CH_2Cl_2 mit 3.0g (10mmol) 9b versetzt. Eine Probe der so entstandenen Reaktionslösung wurde entnommen und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Sie enthielt die Signale von 4a (2.66, 0.68ppm; rel.Intens. 1:4.1) und 16d (2.59; 0.37; 0.16; 0.125; rel.Intens. 1.1:2.0; 2.2:3.1). Die fraktionierende Destillation erbrachte 3.8g eines Gemisches von 4a und 16d im Molverhältnis 27:73 mit Sdp. 45°C-62°C/2 Torr (Siedetemperatur stieg kontinuierlich an).

81) 1,1,2,3,5,6-Hexamethyl-4-trimethylsilyl-1-sila-3,5-dibora-2,4,6-triaza-cyclohexan (16d)

5.1g (43.2mmol) Bis(methylamino)dimethylsilan wurden mit 52.4ml (86mmol) einer 1.64mol n-BuLi-Lösung in n-Hexan versetzt und 3 Std. zum Rückfluß erhitzt, bis kein Butan mehr entwich. Dann wurde auf -60°C gekühlt und mit 12.9g (43.2mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{BMeBr})_2$ (9b) in 15ml n-Hexan tropfenweise versetzt. Dann wurde auf RT gebracht, 2 Std. gerührt, durch Abfritten vom Unlöslichen getrennt und der Rückstand mit ca. 15ml Hexan gewaschen. Vom Filtrat verjagte man Hexan im ÖPV. Die Destillation des Rückstandes lieferte 6.9g (64%) 16d vom Sdp. $63-64^{\circ}\text{C}/2$ Torr.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{B}_2\text{N}_3\text{Si}_2$ (255.13)

Ber. C 42.37 H 10.67 N 16.47

Gef. C 41.76 H 10.44 N 14.62

82) Hexamethyl-2,3,5-triaza-1-sila-4-borolidin (18d)

a) in Hexan: 9.3ml (7.69g=128.1mmol) 1,2-Dimethylhydrazin in 25ml n-Hexan wurden mit 156.2ml (256mmol) einer 1.64mol n-BuLi-Lösung in n-Hexan versetzt und 14 Std. unter Rückfluß erhitzt. Zur gebildeten, gelben Li-Hydrazid Suspension wurden bei -78°C 25ml (35.0g=128mmol) $\text{MeBr-NMe-SiMe}_2\text{Br}$ in 50ml n-Hexan zugetropft. Die Reaktion setzte bei langsamem Auftauen bei ca. -15 bis -10°C ein und verläuft mit merklicher Geschwindigkeit (beginnender Farbumschlag von gelb zu grau) bei $8-12^{\circ}\text{C}$. Die Reaktionstemperatur wurde dann auf $5-10^{\circ}\text{C}$ gehalten und zwar solange bis der Niederschlag vollkommen weiß geworden war. Es wurde nun auf 20°C gebracht und 2 Std. gerührt. Anschließend wurde die Suspension i.Vak. auf 80ml eingengt, durch Abfritten vom Unlöslichen getrennt und mit ca. 25ml Pentan nachgewaschen. Dann wurde das LM bei $25^{\circ}\text{C}/12$ Torr entfernt

und der Rückstand bei 62°C/19 Torr destilliert. Ausbeute 13.5g (61.6%) 18d. Von geringen Mengen eines flockigen Produktes wurde durch Umkondensieren bei 30°C/0.1 Torr getrennt.

$C_6H_{18}BN_3Si$ (171.1)

Ber. C 42.11 H 10.60 B 6.32 N 24.55

Gef. C 44.38 H 10.30 B 5.97 N 24.44

Molmasse: Gef. m/e 171 (^{11}B)

b) in Et_2O : Die Durchführung der Reaktion unterscheidet sich von a) dadurch, daß das vorgelegte Hydrazin in Et_2O gelöst wurde (Ergebnis, s.Tab.B)

c) Reaktionsführung wie bei a) aber mit dem Unterschied, daß statt Et_2O Tetrahydrofuran eingesetzt wurde.

d) Die Reaktion wurde in Hexan durchgeführt und $MeBBBr-NMe-SiMe_2Br$ bei RT zugetropft.

Tab. B: Ergebnisse der Reaktionen b-d)

Ansatz (mmol)	Hydrazin, gelöst i. LM (ml)	Reakt. temp. °C	Bromid gelöst i. Hexan (ml)	Ausb. (g)	Sdp. °C/Torr	Zusammensetzung (Mol%)
47	Et_2O (15)	5-10°	10	5.1	54-59/16	<u>18d</u> : <u>19d</u> :90:10
80	THF (35)	5-10°	20	7.8	50-54/10	<u>18d</u> : <u>19d</u> :75:25
130	Hexan(40)	25°	50	11.1	51-54/12	<u>18d</u> : <u>19d</u> :60:40

83) Reaktion von 1,2-Bis(trimethylsilyl)-1,2-dimethylhydrazin mit $MeBBBr-NMe-SiMe_2Br$

a) Im Molverhältnis 1:2:2.0g (10mmol) Silylhydrazin wurden mit fl. N_2 eingefroren und mit 5.4g (20mmol) $MeBBBr-NMe-SiMe_2Br$ in 5ml CH_2Cl_2 versetzt. Dann wurde aufgetaut und das LM i.Vak. entfernt. Anschließend wurden bei 30°C/1 Torr 1.1g (79%) Pentamethyl-1,3,4-triaza-2,5-diborolidin (19d) auskondensiert. Aus dem Rückstand

destillierten dann bei 40-42°C/1 Torr 2.7g (88%) $\text{MeN}(\text{SiMe}_2\text{Br})_2$ (4a):(Charakterisierung anhand ^1H -NMR-Spektren)

b) Im Molverhältnis 1:1:2.0 (10mmol) Silylhydrazin wurde wie unter a) beschrieben mit 2.7g (10mmol) $\text{MeBr-NMe-SiMe}_2\text{Br}$ versetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte dann die Signale von 10d, 4a und von unumgesetzten Hydrazin im Molverhältnis 1:1:1. Auf eine Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde verzichtet.

84) Pentamethyl-1,3,4-triaza-2,5-diborolidin aus $(\text{ClBMe-NMe})_2$ und Heptamethyldisilazan

Zu 1.3g (7.2mmol) Diborylhydrazin 18c in 5ml CH_2Cl_2 , die mit fl. N_2 eingefroren waren, tropfte man 1.26g (7.2mmol) Heptamethyldisilazan. Dann wurde aufgetaut und 5 min bei RT gerührt. LM und entstandenes Me_3SiCl entfernte man bei 14 Torr, der Rückstand wurde bei 30-35°C/1-2 Torr umkondensiert. Ausbeute: 0.82 (82%).

85) Pentamethyl-1,3,4-triaza-2,5-diborolidin aus $(\text{BrBMe-NMe})_2$ und Heptamethyldisilazan

Wie oben wurden 1.49g (5.54mmol) des Diborylhydrazins in 5ml CH_2Cl_2 mit 0.97g (5.54mmol) Heptamethyldisilazan zugetropft. Ausbeute 0.35g (45%) Diborolidin bei 30-35°C/2 Torr umkondensiert.

86) Tetramethyl-1-oxa-3,4-diaza-2,5-diborolidin aus $(\text{MeBBrNMe})_2$ und Hexamethyldisiloxan.

Wie vorstehend wurde 1.0g (3.7mmol) $(\text{MeBBrNMe})_2$ in 10ml CH_2Cl_2 mit 0.7ml (4.3mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ versetzt. Nach dem Auftauen wurde 30 min bei RT gerührt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte dann Signale von Tetramethyloxadiazadiborolidin (3.04; 0.37ppm

(1:1) und dessen Dimeren (2.58 und 0.10ppm (1:1) sowie die Signale von Me_3SiBr (0,58 ppm) und überschüssigen Disiloxans (0.06ppm). Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile i.Vak. hinterbleiben 0.4g (86%) weiße Kristalle, die bei 95°C/14 Torr schnell sublimieren. Sie sind ^1H -NMR-spektroskopisch mit den aus Versuch 61 erhaltenen Produkten identisch.

87) Tetramethyl-1-thio-3,4-diaza-2,5-diborolidin aus MeBBrNMe_2 mit Hexamethyldisilthian

Wie vorstehend wurden 1.08g (4.0mmol) $(\text{MeBBrNMe})_2$ in 10ml CH_2Cl_2 mit 0.71g (4mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ versetzt. Nach dem Auftauen wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der so entstandenen Reaktionslösung zeigte die quantitative Bildung von Tetramethyl-thia-diaza-diborolidin (0.62; 3.20ppm) und Me_3SiBr an. Nach dem Entfernen der leichtflüchtigen Produkte i.Vak. destillierten 0.5g (88%) $\text{Me}_4\text{B}_2\text{N}_2\text{S}$ bei 84°C/11 Torr ⁶⁹).

88) Reaktion von $(\text{ClMeBNMe})_2$ mit Nonamethylcyclotrisilazan (1a) im Molverhältnis 2:1

Zu 1.7g (9.4mmol) $(\text{ClMeBNMe})_2$ in 5ml CH_2Cl_2 , die mit fl. N_2 eingefroren waren, wurde eine Lösung von 1.23g (4.7mmol) 1a in 5ml CH_2Cl_2 zugetropft. Es wurde aufgetaut und 10 min bei RT gerührt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte Signale bei 3.0/2.78/2.54/0.77/0.49/0.30ppm mit der rel.Intensität 4:2:1:2:4:2; δ ^{11}B 31ppm. Dann wurde CH_2Cl_2 und entstandenes Me_2SiCl_2 bei 12 Torr entfernt und der Rückstand destilliert.

Ausb.: 1.4 g einer farblosen Flüssigkeit die anhand ^1H -NMR-Spektrums aus 67% Pentamethyltriazadiborolidin und 33% 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan bestand.

89) Reaktion von $(\text{BrMeBNMe})_2$ mit Nonamethylcyclotrisilazan 1a
im Molverhältnis 3:1

Wie oben wurden 1.88g (7.0mmol) $(\text{BrMeBNMe})_2$ in 5ml CH_2Cl_2 mit 0.61g (2.3mmol) 1a versetzt. Alles Flüchtige wurde bei 14 Torr verjagt und der Rückstand bei 30°C/1 Torr umkondensiert. Ausbeute: 0.67g (69%) $\text{Me}_5\text{B}_2\text{N}_3$.

90) Reaktion von $(\text{BrMeBNMe})_2$ mit Nonamethylcyclotrisilazan 1a
im Molverhältnis 2:1

Zu 2.55g (8.3mmol) $(\text{BrMeBNMe})_2$ in 5ml CH_2Cl_2 , die mit fl. N_2 eingefroren waren, wurden 1.1g (4.2mmol) Cyclosilazan in 5ml CH_2Cl_2 zugetropft. Dann wurde langsam aufgetaut und 5 min bei RT gerührt. Nach Entfernen der leichtflüchtigen Produkte bei 14 Torr lieferte der Rückstand eine Fraktion (0.63g (54%) $\text{Me}_5\text{B}_2\text{N}_3$; Sdp. 55-58°C/13-14 Torr) sowie eine zweite (0.57g (45%) $\text{MeN}(\text{SiMe}_2\text{Br})$; Sdp. 44-46°C/2 Torr). Identifizierung erfolgte anhand der ^1H -NMR-Spektren).

91) Versuch zur Darstellung von 1,1,2,3,4,5,6-Heptamethyl-1,3,4,6-tetraza-2,5-dibora-7-sila-cyclopentan (26d)

a) 2.4g (20mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHMe})_2$ wurden mit 24.5ml (40mmol) einer 1.65ml n-BuLi-Lösung in n-Hexan versetzt und 4 Std. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde auf -78°C abgekühlt und mit 5.4g (20mmol) $(\text{MeBBBrNMe})_2$ (4c) in 25ml Hexan versetzt. Dann wurde auf ca. 0°C erwärmt und 2 Std. gerührt (langsamer Farbumschlag der Suspension von gelb nach farblos). Anschließend wurde auf RT gebracht und weitere 2 Std. gerührt. Nach Einengen der Mischung i.V. bis zur Hälfte der ursprünglichen wurde vom Unlöslichen (LiBr) getrennt und dieses mit 10ml Pentan gewaschen. Aus dem Filtrat entfernte man im ÖPV das Leichtflüchtige. Der Rückstand wurde bei 1 Torr frak-

tionierend destilliert. Der Siedepunkt der nun langsam überdestillierenden Flüssigkeit stieg dabei bis 61°C an. Ab dieser Siedetemperatur wurden während der weiteren Destillation Temperaturschwankungen zwischen 50 und 60°C beobachtet (Ölbadtemperatur $80\text{--}95^{\circ}\text{C}$).

Es wurden insgesamt 3 Fraktionen entnommen, die sich weder im Sdp. ($50\text{--}60^{\circ}\text{C}$)/1-2 Torr noch in ihrer Zusammensetzung wesentlich unterschieden (Ausb. 3.2g). Laut ^1H -NMR-Spektren enthielten alle drei Fraktionen 26d, Nonamethylcyclotrisilazan (1a) und Pentamethyl-triazadiborolidin (19d) im Molverhältnis 85:10:5 neben geringfügigen Verunreinigungen (unter 5%) mit ^1H -NMR-Signalen bei 2.56/2.53/0.29/0.12/0.10.

$\delta^1\text{H}$ von 26d: 2.75/2.48/0.25/0.033; Rel.Intens. 1.2/1.0/1.1/1.0

91) Reaktion von $(\text{BrMeBNMe})_2$ mit Nonamethylcyclotrisilazan 1a
im Molverhältnis 1:1

b) Zu 6.14g (22.8mmol) $(\text{BrMeBNMe})_2$ in 15ml CH_2Cl_2 , die mit fl. N_2 eingefroren waren, wurde eine Lösung von 5.95g (22.8mmol) 1a in 10ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach dem Auftauen wurde 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde bei 12 Torr CH_2Cl_2 und etwas Me_2SiBr_2 entfernt und das entstandene Pentamethyldiborolidin (19d) bei 35°C /1 Torr umkondensiert. Ausbeute: 2.88g (91%) 19d.

Den verbleibenden Rückstand unterwarf man der fraktionierenden Destillation bei 2-3 Torr. Dabei ließ sich kein konstanter Sdp. fest-

stellen. Mehrere Fraktionen wurden entnommen*, die anhand ^1H -NMR-Spektren aus Gemischen von 1a, $\text{MeN}(\text{SiMe}_2\text{Br})_2$ (4a) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMeSiMe}_2\text{Br})_2$ zusammengesetzt waren. Ein Gemisch, das bei $78-82^\circ\text{C}/2-3$ Torr destillierte, enthielt in Mol%:

$(\text{Me}_2\text{SiNMe})_3$	25.6% ($\delta^1\text{H}$ bei 2.4; 0.05ppm)
$(\text{BrMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}$	56.0% ($\delta^1\text{H}$ bei 2.59; 0.67ppm)
$(\text{BrMe}_2\text{SiNMe})_2\text{SiMo}_2$	18.4% ($\delta^1\text{H}$ bei 2.50; 0.62; 0.26ppm)

In einer vorgeschalteten, mit fl. N_2 gekühlten Falle wurde Me_2SiBr_2 abgefangen. Der Destillationsrückstand bestand ebenfalls aus einem Gemisch dieser drei Silane.

*

Siedebereich: $45-92^\circ\text{C}/2-3$ Torr

92) Reaktion von Me_2SiBr_2 mit Nonamethylcyclotrisilazan 1a im Molverhältnis 2:1

Zu 8.7g (33.3mmol) 1a wurden bei RT 14.5g (66.6mmol) Me_2SiBr_2 zugetropft. Dann wurde für 1 Tag auf 90°C erhitzt und wie im vorstehenden Versuch verfahren. Isoliert wurden Gemische gleicher prozentualer Zusammensetzung wie oben. Ausbeute 13.2g (57%) der eingesetzten Substanzmenge.

93) Reaktion von Hexamethyl-2,3,5-triaza-1-sila-4-borolidin (18d) mit $\text{MeN}(\text{BMeBr})_2$

2,5g (14.6mmol) 18d in 5ml CH_2Cl_2 wurden mit fl. N_2 eingefroren und mit 3.52g (14.6mmol) $\text{MeN}(\text{BMeBr})_2$ in 5ml CH_2Cl_2 versetzt. Dann wurde innerhalb 1 Std. auf RT gebracht und für eine weitere Std. gerührt. Leichtflüchtiges verjagte man bei $20^\circ\text{C}/12$ Torr (CH_2Cl_2 und Me_2SiBr_2). Aus dem Rückstand gingen bei $20^\circ\text{C}/1$ Torr 1,41g (70%) $\text{Me}_5\text{B}_2\text{N}_3$, 19d, über, sowie 0.69 (75 %) Hexamethylborazin, das bei $30^\circ\text{C}/1$ Torr sublimierte (beide Produkte wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert).

94) 1-Chloro-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,3,5-triaza-1-sila-4-borolidin (28d)

Zu 2ml (1.80g, 10.5mmol) 18d wurden 100g (66.8mmol) MeSiCl_3 zugegeben und 4 Tage (notwendig für völlige Umsetzung von 18d) gerührt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung enthielt außer den Signalen vom entstandenen $\text{28d} \cdot \text{Me}_2\text{SiCl}_2^*$ und überschüssigem MeSiCl_3 noch jene vom Pentamethyltriazadiborolidin 19d ($\delta^1\text{H}$ 3.0/2.8/0.32ppm). Deren rel.Intensität zeigte an, daß 28d im Molverhältnis 1:1 neben 19d entstanden war. Die Lösung wurde auf ca. 5°C gekühlt, Leichtflüchtiges (Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 und 19d) 5 Std. lang im ÖPV abgesaugt und anschließend der Rückstand destilliert. Ausbeute 0.65g (33%) 28d vom Sdp. 30-31°C/1 Torr.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BClN}_3\text{Si}$ (191.5)

Ber. C 31.35 H 7.89 B 5.64 Cl 18.51 N 21.94

Gef. C 31.13 H 7.63 B 5.25 Cl 18.22 N 22.0

* $\delta^1\text{H} = 0,78 \text{ ppm}$

95) Äquilibrierung von Hexamethyl-2,3,5-triaza-1-sila-4-borolidin (18d) mit Me_3SiCl . Bildung von Pentamethyl-2,3,5-triaza-1,4-diborolidin (19d)

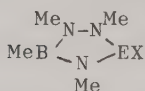
Ein NMR-Röhrchen wurde 3cm hoch mit 18d gefüllt. Dann wurden 5 Tropfen Me_3SiCl dazugegeben und das Röhrchen verschlossen 30 Tage bei RT stehen gelassen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte dann die Signale von 19d neben jenen von 18d im Molverhältnis 1.5:1.

96) Reaktionen von Heptamethyl-2,3,5-triaza-1-sila-4-borolidin (18d) mit PCl_3 , PBr_3 , PhPCl_2 und AsCl_3

Diese Reaktionen wurden so durchgeführt, daß 18d in CH_2Cl_2 auf -78°C gekühlt wurde und mit einer CH_2Cl_2 -Lösung der äquimolaren Menge an Halogenid tropfenweise versetzt wurde. Dann brachte

man auf RT und rührte ca. 1 Std. Von den Reaktionslösungen wurden dann ^1H -NMR-Spektren aufgenommen, deren Analyse die in Tab. 2 d beschriebenen Ergebnisse lieferte. Die leichtflüchtigen Bestandteile dieser Lösungen (Me_2SiCl_2 bzw. Me_2SiBr_2) und die in Tab. 1 d genannten Nebenprodukte) wurden dann in mit fl. N_2 gekühlten Vorlagen bei 1-2 Torr abgefangen. Die Rückstände unterwarf man der Destillation bzw. Sublimation (36d). Die auf diese Weise erzielten Ergebnisse faßt die Tab. C zusammen.

Tab. C Ergebnisse der Reaktionen von Hexamethyltriazasilaborolidin mit Elementhalogeniden



Nr.		Ansatz		Ausbeute		°Sdp. C/Torr	Bemerkungen			
		g	mmol	g	%					
<u>34d</u>	E=P; X=Cl	6,5	38	4.9	72	52/2	kristallisiert nach wenigen min zu einem farblosen Feststoff			
<u>35d</u>	E=P; X=Br	1.8	10.5	0.9	43	65-70/2	hellgelbe Flüssigkeit			
<u>33d</u>	E=P; X=Ph	0.85	5.0	0.38	35	54-56/1.5	gelbliche Kristalle; an der Luft sofortige Braunfärbung			
<u>36d</u>	E=As; X=Cl	3.6	21	3.12	68	Sbtp. 40/2				
<u>34d</u>	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BClN}_3\text{P}$ (179.4)					C	H	B	Hal	N
					Ber.	26.78	6.74	6.03	19.76	23.42
					Gef.	26.64	6.62	6.17	19.66	22.93
Molmasse: gef. m/e 179 (^{11}B , ^{35}Cl)										
<u>35d</u>	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BBr}_3\text{N}_3\text{P}$ (223.8)									
					Ber.	21.46	5.40	4.82	35.69	18.80
					Gef.	22.01	5.78	4.48	35.42	19.10
Molmasse: gef. m/e 223 (^{11}B , ^{79}Br)										
<u>33d</u>	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BN}_3\text{P}$ (221.0)									
					Ber.	54.34	7.75	4.89	-	19.01
					Gef.	52.11	7.56	4.72	-	17.12
<u>36d</u>	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{AsBClN}_3$ (223.3)									
					Ber.	21.57	5.42	4.84	15.87	18.81
					Gef.	21.27	5.42	4.49	15.61	18.33

97) Versuch zur Darstellung von Pentamethyl-2,3,5-triaza-1-Phospha-4-Borolidin (32d) aus Hexamethyl-2,3,5-triaza-1-sila-4-borolidin (18d) und MePCl_2

3.4g (20mmol) 18d in 10ml CH_2Cl_2 wurden auf -78°C gekühlt und mit 2.5g (20mmol) MePCl_2 in 25ml CH_2Cl_2 tropfenweise versetzt. Dann wurde auf RT gebracht und 1 Std. gerührt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist im Abschnitt 5.5.1 beschrieben. Die Lösung kühlte man auf 0°C und entfernte alles Leichtflüchtige bei 1 Torr, das in einer mit fl. N_2 gekühlten Vorlage abgefangen wurde. Die kondensierte Flüssigkeit wurde auf RT gebracht und bei $30^\circ\text{C}/12$ Torr Flüchtiges entfernt. Anschließend wurde der Rückstand bei $35^\circ\text{C}/1-2$ Torr kondensiert; Ausbeute: 0.2g eines Gemisches von $\text{MePCl-NMe-SiMe}_2\text{Cl}$ (37d) und ca. 20% weiterer Verbindungen (^1H -NMR-Spektrum); die Lage der Signale dieser Verbindungen kann nicht angegeben werden, da sie als breiter Untergrund der einfach aufgespaltenen, intensiven Signale von 37d auftraten.

Der Rückstand der ersten Kondensation wurde auf RT erwärmt und bei $40^\circ\text{C}/2$ Torr schnell in einer mit fl. N_2 gekühlten Falle kondensiert. Viermalige Wiederholung der Destillation bei $45-55^\circ\text{C}/15$ Torr lieferte 0.35g einer farblosen, übelriechenden Flüssigkeit, die anhand ihres ^1H -NMR-Spektrums aus einem Gemisch von 32d und 19d im Molverhältnis 77:23 bestand. (Siehe auch Versuch 98).

98) Pentamethyl-2,3,5-triaza-1-phospha-4-borolidin (32d)

4.0g (22.4mmol) 1-Chloro-2,3,4,5-tetramethyl-2,3,5-triaza-1-phospha-4-borolidin (34d) wurden in 5ml Benzol gelöst und auf ca. 5°C gekühlt. Dann wurden 14.0ml (22.4mmol) einer 1.6mol MeLi-Lösung in Et_2O unter Rühren innerhalb 30 min zugetropft, auf RT gebracht und 1 Std. weiter gerührt. Die entstandene Suspension engte man bis zur Hälfte ein. Der Feststoff (LiCl) wurde abgefrittet und mit ca. 10ml

Pentan gewaschen. Aus dem Filtrat wurden dann die LM bei 12 Torr entfernt und der Rückstand destilliert. Ausbeute 2.1g (60%) 34d vom Sdp. 44°C/12 Torr.

$C_5H_{15}BN_3P$ (158.9)

Ber. C 37.78 H 9.51 B 6.80 N 26.43

Gef. C 37.41 H 9.37 B 6.62 N 27.20

Molmasse: gef. m/e 160(¹¹B)

99) 1-Methoxy-2,3,4,5-tetramethyl-1-phospha-4-borolidin (43d)

0.20g (8.7mmol) Na in 2.5ml Benzol wurden mit 0.33ml (0.26g = 8.12mmol) CH_3OH in 2.5ml Benzol und 5ml Et_2O tropfenweise versetzt und anschließend 48 Std. unter Rückfluß erhitzt. Zur entstandenen CH_3ONa -Suspension tropfte man 1.5g(8.36mmol) 1-Chloro-2,3,4,5-tetramethyl-1-phospha-4-borolidin (34d) und erhitzte dann 1 Std. unter Rückfluß. Nach dem Abfritten wusch man mit 3ml Benzol, entfernte LM aus dem Filtrat bei 12 Torr und kondensierte den Rückstand bei 20-22°C/1 Torr in einer Falle bei -78°C. Ausbeute 0.78g (53%) 43d. Der Sdp. wurde nicht exakt bestimmt.

$C_5H_{15}BN_3OP$ (174.9)

Ber. C 34.32 H 8.64 B 6.18 N 24.01

Gef. C 33.14 H 8.29 B 6.02 N 23.17

Molmasse: gef. m/e 175(¹¹B)

100) 1-Dimethyl-amino-2,3,4,5-tetramethyl-2,3,5-triaza-1-phospha-4-borolidin (42d)

2.0g (11mmol) 1-Chloro-2,3,4,5-tetramethyl-2,3,5-triaza-1-phospha-4-borolidin (34d) wurden in 10ml Benzol gelöst. Zum -78°C kalten Gemisch kondensierte man 4.5g (100mmol) Me_2NH . Nach Erwärmen auf RT wurde 1 Std. gerührt und anschließend unter Rückfluß erhitzt, bis kein Amin mehr entwich. Der Suspension setzte man nun 15ml Pentan

zu und trennte Unlösliches ab. Die Destillation des Filtrats ergab nach Verjagen des LM bei 14-18 Torr 1.6g (73%) 42d vom Sdp. 51°C/14 Torr als farblose, klare Flüssigkeit.

$C_6H_{18}BN_4P$ (188.0)

Ber. C 38.33 H 9.65 B 5.75

Gef. C 38.21 H 9.50 B 5.68

Molmasse: gef. m/e 188(^{11}B)

101) 1-Methylthio-2,3,4,5-tetramethyl-1-phospha-2,3,5-triaza-4-borolidin (41d)

Zu einer Suspension von 3.5g (12mmol) $Pb(SMe)_2$ in 25ml Benzol wurden 2.7g (15mmol) 1-Chloro-2,3,4,5-tetramethyl-2,3,5-triaza-1-phospha-4-borolidin (34d) zugegeben und 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nachdem die Suspension wieder RT erreicht hatte, wurde vom Unlöslichen durch Abfritten getrennt und mit 5ml Benzol gewaschen. Anschließend wurde das Benzol im ÖPV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausbeute 2.6g (91%) 41d vom Sdp. 75°C/1 Torr.

$C_5H_{15}BN_3PS$ (191.0)

Ber. C 31.44 H 7.91 N 22.00

Gef. C 31.34 H 8.03 N 21.33

Molmasse: gef. m/e 191(^{11}B)

102) 1-Methyl-oxo-2,3,4,5-tetramethyl-2,3,5-triaza-1-λ⁵-phospha-4-borolidin (44d)

Zu einer Lösung von 1.74g (10 mmol) 1-Methoxy-2,3,4,5-tetramethyl-1-phospha-4-borolidin (43d) in 5 ml CH_2Cl_2 wurden 5 Tropfen MeJ zugegeben und für 3 d bei RT gerührt. Das Leichtflüchtige wurde dann im ÖPV entfernt und der Rückstand sublimiert. Ausbeute 1.35g (78%) vom Sublp. 50-55°C/2 Torr. Auf eine Analyse diesen nach Arbusov erhaltenen Produkts wurde verzichtet.

103) 1-Methyl-1-thio-2,3,4,5-tetramethyl-2,3,5-triaza-1-λ⁵Phospha-4-borolidin (45d)

Zu einer Suspension von 0.52g (10mmol) Schwefel in 5ml CH₂Cl₂ wurden bei -30°C 1.6g (10mmol) Pentamethyl-2,3,5-triaza-1-phospha-4-borolidin (32d) zugetropft. Nachdem die Reaktionslösung auf RT gebracht worden war, wurde von wenig Unlöslichem durch Abfritten getrennt. Dann wurde das LM im ÖPV entfernt und der Rückstand sublimiert. Ausbeute 1.65g (86%) 45d vom Sblp. 60-65°C/2 Torr.

C₅H₁₅BN₃PS (191.0)

Ber. C 31.44 H 7.91 N 22.00

Gef. C 31.12 H 7.55 N 22.28

Ein 10mmol Ansatz, bei dem der Schwefel dem in reiner Form vorgelegten 32d mit dem Spatel zugegeben wurde, verlief explosionsartig; es entwickelte sich eine ca. zwei m hohe grünlich-weiße Stichflamme!

104) Versuch zur Darstellung von 1-Phenyl-1-thio-2,3,4,5-tetramethyl-λ⁵phospha-2,3,5-triaza-4-borolidin (46d)

Zu 0.28g (8.75mmol) Schwefel in 5ml CH₂Cl₂ wurden bei RT 1.8g (8.15mmol) 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethyl-2,3,5-triaza-1-phospha-4-borolidin (33d) zugetropft. Die entstandene Lösung färbte sich leicht gelb. Dann wurden 15ml Pentan zugegeben und 3 Tage in der Tiefkühltruhe aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle wurden dann abgefrittet und mit Pentan gewaschen. Ausbeute 1.1g 46d vom Schmp. 88-95°C. Aus den analytischen Daten (siehe unten) wird er-

sichtlich, daß es sich um ein Gemisch von 46d mit Schwefel handelte. Das ^1H -NMR-Spektrum des so erhaltenen Produkts zeigte keine weiteren Signale außer denen von 46d.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BN}_3\text{PS}$ (253.1)

Ber. C 47.54 H 6.77 N 16.60

Gef. C 44.79 H 6.31 N 15.11

105) Versuch zur Oxydation von 1-Chloro-(34d) bzw. 1-Bromo-2,3,4,5-tetramethyl-2,3,5-triaza-1-phospha-4-borolidin (35d) mit Schwefel

a) Jeweils 10mmol von 43d bzw. 35d wurden in 10ml Benzol mit 10/8mmol S_8 versetzt und 24 Std. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Benzol abgezogen. ^1H -NMR-Spektren in CH_2Cl_2 zeigten, daß keine Umsetzung stattgefunden hatte.

b) In einem NMR-Röhrchen wurden ca. 0.1g 34d mit ca. 0.1g Schwefel zusammengeschmolzen und 16 Std. auf 130°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt außer mehreren unaufgelösten Signalen im NCH_3 - und BCH_3 -Bereich ein Signal bei 2.1ppm (SMe-Bereich). Folglich war kein einheitliches Produkt entstanden.

106) 1-Chloro-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,4,6-triaza-1 λ^3 -phospha-3,5-dibora-cyclohexan (47d)

9.8g (50mmol) des Monosilaborazins 5d wurden mit fl.N₂ eingefroren. Dann wurden 6.8g (50mmol) PCl₃ zugegeben. Nach dem Auftauen wurde 1 Std. bei RT gerührt und eine weitere Std. unter Rückfluß erhitzt. Entstandenes Me₂SiCl₂ ließ sich nun i.Vak. entfernen. Die Destillation des Rückstands ergab 7.7g (75%) einer grünlichen Flüssigkeit. Beim Erhitzen färbte sie sich tief gelb vom Sdp. 47°C/1 Torr.

C₅H₁₅B₂ClN₃P (205.2)

Ber. C 29.26 H 7.37 B 10.53 Cl 17.27 N 20.47

Gef. C 28.53 H 7.42 B 10.20 Cl 16.40 N 19.47

Molmasse: gef. m/e 205 (¹¹B, ³⁵Cl)

107) 1-Bromo-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,4,6-triaza-1 λ^3 -phospha-3,5-dibora-cyclohexan (48d)

3.8g (19.4mmol) des permethylierten Monosilaborazins 5d in 5ml CH₂Cl₂ wurden mit fl.N₂ eingefroren. In ca. 10 min tropfte man 8.1g (30mmol) PBr₃ in 5ml CH₂Cl₂ zu. Nach dem Auftauen wurde 10 Std. bei RT gerührt. Anschließend wurde das Leichtflüchtige (CH₂Cl₂, PBr₃ und entstandenes Me₂SiBr₂) i.Vak. verjagt und die tief braune Flüssigkeit destilliert. Ausbeute 1.6g (33%) 48d, eine extrem hydrolyse- und oxydationsempfindliche (beim Öffnen der Destillatinsapparatur zur Entnahme des 48d enthaltenden Kolbens sofortige Braunfärbung) gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. 75°C/1 Torr.

C₅H₁₅B₂BrN₃P (249.7)

Ber. C 24.05 H 6.06 N 16.83

Gef.^{a)} C 21.03 H 5.80 N 15.03

a) CHN-Werte zu niedrig wegen Oxidation von 48d bei der Einwaage.

108) 1-Methoxy-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,4,6-triaza- λ^3 -dibora-
1-phospha-cyclohexan (49d)

2.0g (10mmol) $\text{MeN}(\text{MeBNMe})_2\text{PCl}$ (47d) in 25ml Hexan wurden auf -78°C gekühlt. Dazu tropfte man eine Mischung von 0.4g (10mmol) CH_3OH und 1g (10mmol) NEt_3 in 10ml Pentan. Dann wurde auf RT gebracht und 1 Std. lang kräftig gerührt. Die Suspension wurde nun gelblich, der Rückstand mit Pentan gewaschen, aus dem Filtrat das LM bei 15-20 Torr entfernt und der Rückstand bei $35-40^\circ\text{C}/1$ Torr umkondensiert. Nach einer weiteren Kondensation unter den gleichen Bedingungen isolierte man 1.4g (70%) 49d als farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{BN}_3\text{OP}$ (200.8)

Ber. C 35.89 H 9.03 N 20.92

Gef. C 35.38 H 8.98 N 21.37

109) 1-Dimethylamino-2,3,4,5,6-Pentamethyl-2,4,6-triaza- 3-5-Dibora-
 λ^3 1-phospha-cyclohexan (50d)

2.0g (10mmol) $\text{MeN}(\text{MeBNMe})_2\text{PCl}$ (47d) in 10ml Pentan wurden auf -78°C gekühlt. Dann kondensierte man 9g (200mmol) Me_2NH hinzu. Dann wurde aufgetaut und solange unter Rückfluß erhitzt bis kein Amin mehr entwich. Nach Abfritten vom Unlöslichen waschen mit Pentan und nach Entfernen des LM i.Vak. aus dem Filtrat wurde der Rückstand bei $45-50^\circ\text{C}/0.1$ Torr umkondensiert. Ausbeute 1.8g (85%) 50d, eine farblose, übelriechende Flüssig.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}_4\text{P}$ (213,8)

Ber. C 39.31 H 9.90 N 26.20

Gef. C 39.68 H 10.01 N 26.22

110) 1-Chloro-1-thio-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,4,6-triaza-1 λ^5 -phospha-3,5-diboracyclohexan (51d)

2.0g (10mmol) MeN(MeBNMe)₂PCl (47d) wurden zusammen mit 0.3g (10mmol) Schwefel 2 Std. auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden 5ml CH₂Cl₂ dazugegeben und von wenig Feststoff durch Abfritten getrennt. Dann wurde das LM i.Vak. entfernt und der Rückstand sublimiert. Ausbeute 2.1g (87%) 51d bei Spblp. 75-80°C/1 Torr.
C₇H₁₅B₂ClPS (237.3) Smp. 146°C

Ber. C 25.31 H 6.37 N 17.71
Gef. C 25.38 H 6.45 N 17.30

111) 1-Dimethylamino-1-thio-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,4,6-triaza-1 λ^5 -phospha-3,5-dibora-cyclohexan (52d)

1.4g (6.0mmol) MeN(MeBNMe)₂PNMe₂ (50d) in 5ml CH₂Cl₂ wurde auf -78°C gekühlt, mit 0.3g (10mmol) Schwefel versetzt und auf RT gebracht. Nach einstündigem Rühren bei RT wurde von wenig Unlöslichem getrennt, CH₂Cl₂ i.Vak. entfernt und der Rückstand sublimiert. Ausbeute: 1.2g (75%) 52d, farblose Kristalle vom Spbl. 75-80°C/2 Torr.
Smp. 123°C

C₇H₂₁B₂N₄PS (245.9)

Ber. C 34.19 H 8.61 N 22.78
Gef. C 32.41 H 8.46 N 21.37

112) 1-Chloro-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,4,6-triaza-3,5-dibora-1- λ^4 -phospha-cyclohexan-P-Tribromboran (53d)

Zu 4.0 (20mmol) MeN(MeBNMe)₂PCl (47d) in 5ml CH₂Cl₂, die mit fl.N₂ eingefroren waren, wurden 7.5g (50mmol) BBr₃ kondensiert. Dann wurde innerhalb 1 Std. auf RT gebracht und das LM i.Vak. entfernt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde in 3ml CH₂Cl₂ gelöst und von wenig Unlöslichem durch Abfritten getrennt. Das Filtrat lieferte

beim 2 tägigem Stehen in der Tiefkühltruhe (ca. -25°C) weiße Kristalle, die mit einer Kühlfritte bei -78°C isoliert wurden. Nach Trocknen i.Vak. betrug die Ausbeute an 53d 4.9g (54%); Smp. 73°C .

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{B}_3\text{ClN}_3\text{P}$ (455.7)

Ber. C 13.18 H 3.32 N 9.22

Gef. C 11.75 H 2.98 N 8.16

113) Darstellung von MeBBr_2 aus SiMe_4 und BBr_3

Zu einem Gemisch von 8.8g (100mmol) SiMe_4 und 25.1g (100mmol) BBr_3 wurden 1.15g (2.5mmol) 53d und 20ml CH_2Cl_2 zugegeben. Dann wurde 72 Std. bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch Entnahmen von Proben ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt und dabei die Bildung von MeBBr_2 und Me_3SiBr festgestellt, während die ^1H -NMR-Signale von 53d noch zu erkennen waren. Nach Beendigung der Umsetzung wurde alles Leichtflüchtige in einen mit fl. N_2 gekühlten Kolben bei 2 Torr abzufangen, auf RT gebracht und fraktionierend destilliert. Bei $45-48^{\circ}\text{C}$ ging CH_2Cl_2 über, anschließend bei $55-60^{\circ}\text{C}/720$ Torr 17.5g eines Gemisches von MeBBr_2 und Me_3SiBr im Molverhältnis 92:8 (Bestimmung ^1H -NMR-spektroskopisch). Es wurde nicht der Versuch unternommen, 53d zurückzugewinnen.

114) Versuch zur Methylierung von MeBBr_2 , PBr_3 , PCl_3 und AsCl_3 mit SiMe_4 . NMR-Versuche

Die Halogenide wurden mit dem gleichen Volumen an SiMe_4 und CH_2Cl_2 gemischt. Dann fügte man 3-4 Tropfen 47d hinzu und beobachtete ^1H -NMR-spektroskopisch. Es wurde innerhalb einer Woche keine Methylierung dieser Halogenide festgestellt.

115) $\text{MeN}(\text{MeBNMe})_2\text{P}^+\text{AlCl}_4^-$ (54d)

1.95g (15mmol) AlCl_3 wurden in Pentan aufgeschlämmt und auf -78°C gekühlt (exotherme Reaktion). Dann wurden in 30 min 3.0g (15mmol) $\text{MeN}(\text{MeBNMe})_2\text{P}^+\text{Cl}$ in 5ml Pentan zugetropft und unter Rühren auf RT gebracht. Die dabei sich bildenden Kristalle wurden abgefrittet und mit Pentan gewaschen. Ausbeute 4.6g (93%) 54d. 54d beginnt bei 120°C sich unter Braunfärbung zu zersetzen. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 , Benzol, Toluol sowie aus Gemischen von THF/Pentan, Et_2O /Pentan/ CH_2Cl_2 usw. ergab immer ein braunes Öl

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{AlB}_2\text{Cl}_4\text{N}_3\text{P}$ (338.6)

Ber. C 17.74 H 4.47 N 12.41

Gef. C 14.70 H 3.90 N 11.46

116) Versuch zur Darstellung von $\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{MeB} \quad \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{Me} \end{array} + \text{AlCl}_4^-$

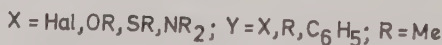
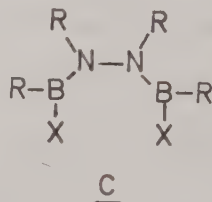
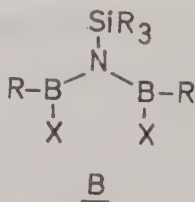
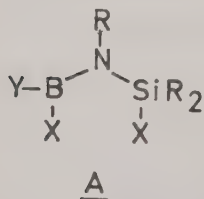
1.55g (120mmol) AlCl_3 in 10ml CH_2Cl_2 wurde wie vorstehend bei 0°C mit 2.15g (120mmol) 1-Chloro-2,3,4,5-tetramethyl-2,3,5-triaza-1-phospha-4-borolidin (34d) in 3ml CH_2Cl_2 unter Rühren versetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der so entstandenen Lösung zeigte neben neuen Signalen die von unumgesetztem 34d im Molverhältnis 40:60. Dann wurde mit dem Spatel so viel AlCl_3 zugegeben (ca. 3.0g), bis es sich nicht mehr löste. Nach Klären der Lösung durch Abfrittten fügte man 15ml Pentan langsam zu; dabei schied sich ein bräunliches Öl ab, dessen ^1H -NMR-Spektrum auf die Bildung von 55d hindeutete. Nachdem mehrere Versuche, aus LM wie CH_2Cl_2 , Benzol, Chlorbenzol, CHCl_3 , CCl_4 , Et_2O , THF, Trichloräthylen sowie aus Gemischen dieser LM, dieses Öl in eine kristalline Form überzuführen scheiterten, entfernte man das CH_2Cl_2 und das Pentan i.Vak. und trocknete den gelben sehr zähflüssigen Rückstand bei $40^\circ\text{C}/1$ Torr.

$C_5H_{15}AlB_2Cl_4N_3P$ (338.6)		C	H	N
	Gef.	7.91	2.38	7.38
	Ber.	17.74	4.47	12.41
$C_5H_{15}Al_2B_2Cl_7N_3P$ (471.9)	Ber.	12.73	3.20	8.90
$C_5H_{15}Al_3B_2Cl_{10}N_3P$ (605.3)	Ber.	9.92	2.50	6.94

Offenbar handelte es sich beim erhaltenen Produkt um ein Gemisch bestehend aus dem erwarteten Phosphenium-tetrachloroaluminato Produkt und (belegt das ^{31}P -Spektrum) und $AlCl_3$.

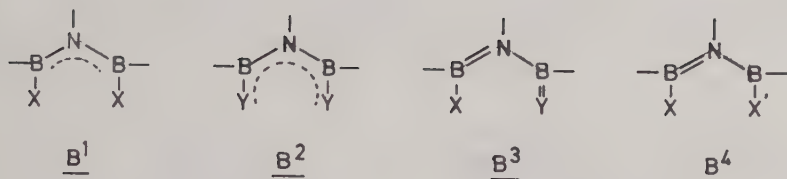
Zusammenfassung

1) Der gezielte Aufbau von Heterocyclen des Bors über die Cyclo-kondensation setzt die Verfügbarkeit bestimmter Vorstufen voraus, insbesondere drei- und viergliedrige Systeme. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es, eine große Zahl von Verbindungen des Typs A-C zu synthetisieren.



B, Si-funktionelle Silylaminborane A kondensieren bei erhöhter Temperatur bevorzugt zu Borazinen, ihre thermische Stabilität steuern jedoch die Substituenten X, Y und R. In noch stärkerem Maß gilt dies für die B-funktionalisierten Diborylamine B, deren Perorganylderivate bekanntlich rasch R_3B abspalten und Borazin liefern. Die Wahl der Me_3Si -Gruppen als N-Substituent hebt die Zersetzungsschwelle aus sterischen und elektronischen Gründen beachtlich an; dadurch gelang selbst die Isolierung von B,B'-halogenierten Diborylaminen. Im Prinzip gleiches gilt auch für die diborylierten Hydrazine C.

Aus den NMR-Spektren läßt sich ableiten, daß bei den Systemen A und C, die B-N- π -Bindungen lokalisiert sind. Bei den Diborylaminen B kann man jedoch zwischen den vier Typen $\text{B}^1\text{-B}^4$ unterscheiden.



Typ B^1 : Tragen die B-Atome Substituenten X, die keine π -Bindungen mit den B-Atomen ausbilden, dann beschränkt sich die Delokalisierung der π -Elektronen auf den BNB-Bereich.

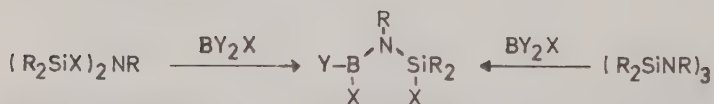
Typ B^2 : Sind die Substituenten Y π -Donatoren, dann werden die π -Elektronen über das ganze Y-B-N-B-Y - System delokalisiert.

Typ B^3 : Trägt das eine B-Atom einen Substituenten Y, der π -Donor ist, das andere einen schlechten π -Donor, dann scheint die Delokalisierung unterbrochen; es bilden sich zwei relativ starke, lokale π -Bindungen.

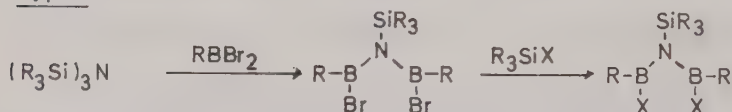
Typ B^4 : Tragen die beiden B-Atome verschiedene, schlechte π -Donorsubstituenten X und X', dann lokalisiert sich die π -Bindung auf den Diborylaminstickstoff und das B-Atom mit dem schlechteren π -Donor X.

2) Die Systeme A-C sind über Silazanspaltung zugänglich. Nachstehende Übersicht umfaßt einige der eingeschlagenen Wege:

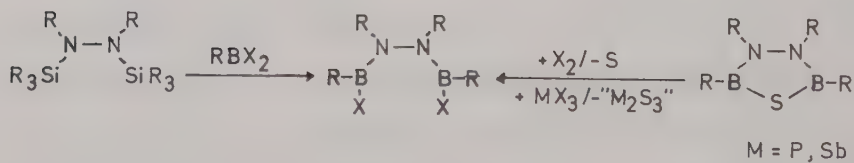
Typ A



Typ B

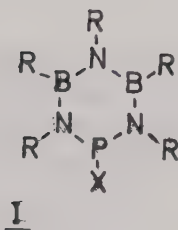
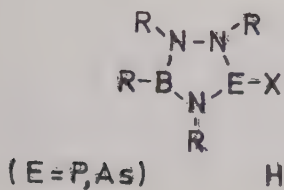
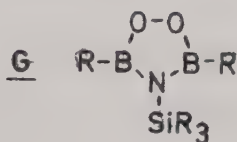
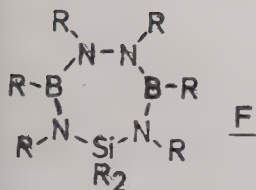
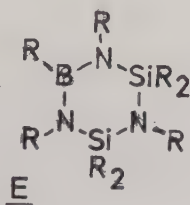
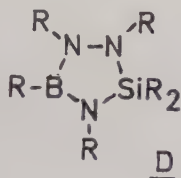


Typ C



3) Eine große Zahl neuer Heterocyclen des Bors wurde ausgehend von den B-halogenierten Verbindungen des Typs A-C dargestellt.

Beispielhaft genannt seien die Verbindungen D-I



Besonderes Interesse unter diesen π -Elektronensystemen verdienen die phosphorhaltigen Heterocyclen H und I, die in die entsprechenden Kationen mit P(III) der Koordinationszahl 2 überführbar sind.

Dank

Meinen Kollegen danke ich für die anregenden Diskussionen und Ratschläge. Für die Aufnahme von ^{11}B - bzw. ^{19}F - und ^{14}N -NMR-Spektren danke ich den Herren Dr.H.Fußstetter, Dr.R.Goetze, Dr.D.Nölle, Dr.B.Wrackmeyer und Dipl.-Chem. T.Taeger.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Dr.Bachhuber und Frau Ewald für die Aufnahme von Massenspektren, Frau Hanatschek (IR-Spektren) und für die Durchführung von Mikroanalysen bei Frau Moser und Herrn Schönauer.

Herrn Lenke und Herrn Giesa gebührt Dank für ihre glastechnischen Arbeiten.

Frau Ziegleder gilt Dank für ihre unermüdliche Unterstützung in der Aufnahme zahlreicher ^1H -NMR-Spektren und Fräulein U.Britzke für die Anfertigung von PE-Spektren.

Für ihre wertvolle Mitarbeit danke ich noch den Herren J.Groß, K.Becker, H.Kristl und H.Hütting.

Literaturverzeichnis

- 1) E.WIBERG, Naturwissenschaften 35,182,212(1948).
- 2) D.IMBERY, A.JAESCHKE, und H.FRIBOLIN, Org.Magn.Resonance 2, 271(1970).
- 3) A.MELLER, Organomet.Chem.Rev. 2,1(1967).
- 4) H.J.BECKER, Z.Anorg.Allg.Chem. 291,151(1975).
- 5) A.H.CLARK und G.A.ANDERSON, Chem.Comm.(London) 1082(1969).
- 6) G.J.BULLEN und N.H.CLARK, J.Chem.Soc. (London) A, 992(1970).
- 7) H.NÖTH in Gmelin "Handbuch der Anorganischen Chemie", Ergänzungswerk zur 8.Auflage, Bd. 23 "Borverb." 5 (1975).
- 8) K.BARLOS, J.KRONER, H.NÖTH und B.WRACKMEYER, Chem.Ber. 110, 2774(1977).
- 9) "Pauling-Werte" nach A.L.ALLRED, J.Inorg.Nucl.Chem. 17,215(1961).
- 10) H.STEINBERG und R.J.BROTHERTON, Organoboron Chem. Vol.2, J.Wiley and sons, New York (1966).
- 11) K.NIEDENZU und J.W.DAWSON, Boron-Nitrogen-Compounds, Springer Verlag Berlin, New York (1965).
- 12) I.HAIDUC "The Chemistry of Inorganic Ring Systems", Vol.1, J.Wiley and sons, New York (1970).
- 13) H.VAHRENKAMP, Dissertation, Univ.München, 1967.
- 14) J.KRONER, D.PROCH, W.FUSS und H.BOCK, Tetrahedron 28,1585(1972).
- 15) W.STORCH, Dissertation, Univ.München, 1974.
- 16) H.FUSSTETTER, Dissertation, Univ.München, 1977.
- 17) H.NÖTH, Z.Naturforsch. 16b,618(1961).
- 18) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, J.Organomet.Chem. 16,357(1969).
- 19) H.JENNE und K.NIEDENZU, Inorg.Chem. 3,68(1964).
- 20) M.F.LAPPERT und M.K.MAYUMDAR, Proc.Chem.Soc. 120(1964); Advan.Chem.Ser. 42,208(1964).
- 21) M.F.LAPPERT und G.SRIVASTAVA, Proc.Chem.Soc. 88(1963).
- 22) A.FINCH, P.J.GARDNER, J.C.LOCKHARD und E.J.PEARN, J.Chem.Soc. 1428(1962).
- 23) H.NÖTH, Progress in Boron Chemistry, Bd.3, Herausgeber H.Steinberg und R.J.Brotherton, Pergamon Press, London 1970.
- 24) R.L.WELLS und R.H.Neilson, Synth.Inorg.Met.Org.Chem. 3,137(1973).
- 25) I.GEISLER und H.NÖTH, Chem.Ber. 10b, 1943(1973).
- 26) W.STORCH und H.NÖTH, Chem.Ber. 110,1636(1977).
- 27) H.NÖTH und W.REGNET, Advances Chem.Ser. 42,166(1964).

- 28) H.NÖTH, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 29) H.NÖTH und W.STORCH, Chem.Ber. 110,2607(1977).
- 30) H.W.ROESKY, Chem.Ber. 105,1725(1972).
- 31) H.NÖTH, W.STORCH und D.REINER, Chem.Ber. 106,1508(1973).
- 32) U.WANNAGAT und P.SCHMIDT, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 4,355.
- 33) U.WANNAGAT, H.MORETTO, P.SCHMIDT und M.SCHULZE, Z.Anorg.Allg. Chem. 381,288(1971).
- 34) H.BÜRGER und F.HÖFLER, Spectrochim.Acta A26,31(1971).
- 35) H.NÖTH und B.WRACKMEYER, ¹¹B-NMR-Spectroscopy, im Druck.
- 36) A.B.BURG und R.J.KULJIAN, J.Amer.Chem.Soc. 72,3103(1950).
- 37) O.J.SCHERER, Organomet.Chem.Rev. A3,281.
- 38) S.SUJISHI und S.WITZ, J.Amer.Chem.Soc. 79,2447(1957).
- 39) K.BARLOS, Diplomarbeit, Univ.München 1974.
- 40) K.BARLOS und H.NÖTH, Chem.Ber. 110,2790(1977).
- 41) N.WIBERG, S.K.VISISHT, G.FISCHER und E.WEINBERG, Chem.Ber. 109, 710(1976).
- 42) I.GEISLER und H.NÖTH, Chem.Ber. 103,2234(1970).
- 43) H.NÖTH, W.TINHOF und T.TAEGER, Chem.Ber. 107,3113(1974).
- 44) H.NÖTH und W.TINHOF, Chem.Ber. 107,3806(1974).
- 45) U.WANNAGAT, Chemiker Ztg. 97,105(1973).
- 46) U.WANNAGAT und M.SCHLINGMANN, Z.Anorg.Allg.Chem. 424,87(1976) und die dort zit.Lit.
- 47) U.WANNAGAT, M.SCHLINGMANN und H.AUTZEN, Z.Naturforsch. 31b,621 (1976).
- 48) K.BARLOS und H.NÖTH, Vortrag während des 1.Internationalen Symposiums über "Anorganische Heterocyclen", Juni 1975, Besancon.
- 49) Analog ist auch der Zerfall von Verbindungen des Typs $\text{Me}_3\text{Si-NMe-BX}_2$; H.NÖTH und M.J.SPRAGUE, J.Organometal.Chem. 22, 11(1970).
- 50) Gmelins Handbuch der Anorg.Chemie, Ergänzungswerk zur 8.Auflage, Bd.19, Teil 3.
- 51) B.M.MIKHAILOV, Progress in Boron Chemistry, Pergamon Press, Oxford 3, 313(1970).
- 52) H.NÖTH und T.TAEGER, J.Organomet.Chem., im Druck.
- 53) H.NÖTH, W.TINHOF und B.WRACKMEYER, Chem.Ber. 107,518(1974).
- 54) H.BOCK und W.FUSS, Chem.Ber. 104,1687(1971).
- 55) B.ROZSONDAI, I.HARGITTAI, A.F.GOLUBINSKII, L.V.VILKOV und
- 56) R.KÖSTER und K.IWASAKI, Advances Chem.Ser. 42,148(1964).
- 57) H.NÖTH und W.STORCH, Chem.Ber. 109,884(1976).

- 58) H.L.PAIGE, Dissertation, Duke Univ., Durham, N.C., 1969, S.1/86 nach Diss. Abstr.Intern. B31, 2546(1970).
- 59) H.NÖTH und W.STORCH, Chem.Ber. 107, 1028(1974).
- 60) W.HAUBOLD und U.KRAATZ, Z.Anorg.Allg.Chem. 421, 105(1976).
- 61) W.HAUBOLD, Habilitationsschrift, Univ.Stuttgart, 1975.
- 62) H.SHAMAN-ATIDI und K.H.BAR-ELI, J.Phys.Chem. 74, 961(1970).
- 63) P.GEYMEYER und E.G.ROCHOW, Mh.Chem. 97, 429(1966).
- 64) P.I.PAETZOLD, Privatmitteilung, März 1975.
- 65) a) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, J.Organomet.Chem. 11, 399(1968).
b) P.I.PAETZOLD und H.J.HANSEN, Z.Anorg.Allg.Chem. 345, 79(1966).
- 66) Eine gute Übersicht über Hydrazinoborane gibt K.BECKER in Gmelins Handbuch der Anorgan.Chemie, Ergänzungswerk zur 8.Auflage, Bd. 22 "Borverbindungen", Teil 4.
- 67) B.M.MIKHAILOW und Yu.N.BUBNOV, Izvest.Akad.Nauk.SSSR Otd.Khim. Nauk. 1960, 370; Bull.Acad.Sci. USSR Div.Chem.Sect. 1960, 343.
- 68) B.M.MIKHAILOW und Yu.N.BUBNOV, Izvest.Akad.Nauk.SSSR Otd.Khim. Nauk. 1960, 368; Bull.Acad.Sci. USSR Div.Chem.Sect. 1960, 340.
- 69) D.NÖLLE, Dissertation, Univ.München, 1975.
- 70) H.NÖTH, H.BOCK und H.KAIM, unveröffentlicht.
- 71) P.LÖW, Fortgeschrittenen Praktikum, Univ.München (1977).
- 72) H.NÖTH, W.REGNET, H.RIEHL und R.STANDFEST, Chem.Ber. 104, 722(1971).
- 73) W.REGNET, Dissertation, Univ.München 1973.
- 74) H.NÖTH, Habilitationsschrift, Univ.München 1962.
- 75) H.I.SCHLESINGER et al., Univ.of Chicago, Hydrides and Borhydrides of Light Weight Elements and related Compounds, Annual Technical Report (1955-1956).
- 76) H.J.EMELEUS und A.VILEDA, J.Chem.Soc. 1306(1959).
- 77) W.SIEBERT und K.SOMMER, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8.Auflage, Bd.19, "Borverbindungen", Teil 3 und dort zit.Lit.
- 78) H.NÖTH und W.TINHOF, Chem.Ber. 108, 3109(1975).
- 79) P.A.SMITH, The Chemistry of Open-Chain organic Nitrogen Compounds, W.A.Benjamin, Inc., New York, Vol.I (1965); Vol.II (1966).
- 80) Houben-Weyl, Methoden der org.Chemie, Bd. X/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1967).
- 81) W.C.DANEN und F.A.NEUGEBAUER, Angew.Chem. 87, 823(1975); *ibid.* Intern.Edit. 14, 783(1975).
- 82) C.A.COULSON, Die chemische Bindung, S.117, S.Hirzel-Verlag, Stuttgart (1969).

- 83) H.NÖTH und H.SUCHY, Chem.Ber. 104,549(1971).
- 84) M.F.LAPPERT, M.K.MAJUMDAR und B.P.TILLEY, J.Chem.Soc. A 1966, 159.
- 85) B.M.MIKHAILOV und T.K.KOZUNISKAYA, Izvest.Acad.Nauk.SSSR, Ser. Khim.439(1965).
- 86) D.NÖLLE, Privatmitteilung, Mai 1977.
- 87) J.G.HAASNOT und W.L.GROENEVELD, Z.Naturforsch. 29b,52(1974).
- 88) H.NÖTH, R.ULLMANN und H.VAHRENKAMP, Chem.Ber. 106,1165(1973).
- 89) J.KRONER, Habilitationsschrift, Univ.München 1976.
- 90) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, Chem.Ber. 99,1049(1966).
- 91) W.BECKER, W.BECK, H.NÖTH und B.WRACKMEYER, Chem.Ber. 105,2883(1972).
- 92) W.BECKER, Dissertation, Univ.München 1971.
- 93) H.NÖTH und D.NÖLLE, Chem.Ber. im Druck.
- 94) H.NÖTH, Chem.Ber. 104,558(1971).
- 95) B.WRACKMEYER, Dissertation, Univ.München 1973.
- 96) H.NÖTH und H.VAHRENKAMP, J.Organometal.Chem. 12,23(1968).
- 97) W.WINTERSTEIN, Dissertation, Univ.München, 1977.
- 98) Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc. 55th Ed. (1974-1975).
- 99) A.STOCK und E.POHLAND, Chem.Ber. 59,2215(1926).
- 100) A.W.LORDES, R.F.KRUH und E.K.GORDON, Inorg.Chem., 4,681(1965).
- 101) D.G.CRAIG und N.L.PADDOCK, J.Chem.Soc., 4118(1962).
- 102) D.NÖLLE, H.NÖTH und W.WINTERSTEIN, Z.Anorg.Allg.Chem. 406, 235(1974).
- 103) D.NÖLLE und H.NÖTH, Z.Naturforsch. 27b,1425(1972).
- 104) J.KRONER, D.NÖLLE, H.NÖTH und W.WINTERSTEIN Z.f.Naturforsch.29b, 476(1974).
- 105) D.NÖLLE und H.NÖTH, Angew.Chem. 83,112(1971).
- 106) J.H.MORRIS und P.G.PERKINS, J.Chem.Soc.(A), 580(1966).
- 107) J.B.LEACH und J.H.MORRIS, J.Organomet.Chem. 13,313(1968).
- 108) N.N.GREENWOOD und J.H.MORRIS, J.Chem.Soc. 6205(1965).
- 109) B.HESSET, J.B.LEACH, J.H.MORRIS und P.G.PERKINS, JCS Dalton, 131(1972).
- 110) T.T.WANG, P.J.BUSSE und K.NIEDENZU, Inorg.Chem. 5,726(1966).
- 111) R.SCHWERTHÖFFER, Dissertation, Univ.München, 1974.
- 112) P.FRITZ, K.NIEDENZU und J.W.DAWSON, Inorg.Chem. 3,626(1964).
- 113) K.NIEDENZU, P.J.BUSSE und C.D.MILLER, Inorg.Chem. 9,977(1970).
- 114) H.NÖTH und W.REGNET, Chem.Ber. 102,167(1969).
- 115) K.BARLOS, D.NÖLLE, und H.NÖTH, Z.Naturforsch. 32b,1095(1977).

- 116) A.MELLER, in *Gmelin Handbuch der anorgan.Chemie, Ergänzungs-*
band zur 8.Auflage, Bd. 44, Borverbindungen, Teil 13, S.145
(1977) und dort zit.Lit.
- 117) R.L.AUGUSTIN (Herausg.) in: *Oxidation Techniques and Applica-*
tions in Organic Synthesis 1,259(1969).
- 118) L.LONG, *Chem.Rev.* 27,437(19
- 119) J.SUTHERLAND, *Chem.Ind.London* 1607(1961).
- 120) L.BARTON, S.K.WASON und R.F.PORTER, *J.Phys.Chem.* 69,3160(1965).
- 121) F.A.GRIMM und R.F.PORTER, *Inorg.Chem.* 7,706(1968).
- 122) F.A.GRIMM und R.F.PORTER, *Inorg.Chem.* 8,731(1969).
- 123) L.BARTON und J.M.CRUMP, *Inorg.Chem.* 12,2252(1973).
- 124) L.BARTON und J.M.CRUMP, *Inorg.Chem.* 12,2506(1973).
- 125) W.H.BAUER und S.E.WIBERLEY, *Abstr.Papers 133rd Meeting Amer.*
Chem.Soc., San Francisco, S.13L (1958).
- 126) W.H.BAUER und S.E.WIBERLEY, *Advances Chem.Ser.* 32,115(1962).
- 127) J.F.DITTER und I.SHAPIRO, *J.Amer.Chem.Soc.* 81,1022(1959).
- 128) L.BARTON, C.PERRIN und R.F.PORTER, *Inorg.Chem.* 5,1446(1966).
- 129) W.F.F.BROOKS, C.C.COSTAIN und R.F.PORTER, *J.Chem.Phys.* 47,
4186(1967).
- 130) I.HAIDUC, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, John Wiley
Interscience, New York 1970
- 131) P.G.COOKSON, A.G.DAVIES und N.FAZAL, *J.Organomet.Chem.* 99,
C 31 (1975).
- 132) a) T.TAEGER, unveröffentlichte Ergebnisse; b) W.SIEBERT,
Privatmitteilung, 1976.
- 133) A.G.DAVIS, K.U.INGOLD, B.P.ROBERTS und R.TUDOR, *J.Chem.Soc. B* 4,
698(1971) und da zitierte Lit.
- 134) J.KRONER, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 135) U.WANNAGAT, E.BOGUSCH und R.BRAUN, *J.Organometal.Chem.* 19,
367(1969).
- 136) I.GEISLER und H.NÖTH, *Chem.Ber.* 103,2234(1970).
- 137) E.W.ABEL und R.P.BUSH, *J.Organometal.Chem.* 3,245(1965)
- 138) C.H.YODER und J.J.ZUCKERMAN, *J.Amer.Chem.Soc.* 88,10(1966).
- 139) W.NOLL, *Chemie und Technologie der Silikone*, Verlag Chemie 1960.
- 140) H.NÖTH, W.REICHENBACH und W.WINTERSTEIN, *Chem.Ber.* 110,2158(1977).
- 141) McFARLANE, H.NÖTH und B.WRACKMEYER, Unveröffentlichte Ergebnisse.
- 142) G.A.GRAY und S.E.CREMER, *Chem.Comm.* 367(1972).
- 143) M.P.SIMONNIN und R.M.LEQUAN, *J.C.S Chem.Comm.* 367(1972).
- 144) H.GOLDWHITE und D.G.ROWSELL, *Chem.Comm.* 713(1969).

- 145) D.IMBERG und H.FRIEBOLIN, Z.Naturforsch. 23b,759(1968).
- 146) Topics in Phosphorus Chemistry, Vol.5, John Wiley und sons, New York, 1967.
- 147) E.F.MOONEY in Annual Reports on NMR-spectroscopy, Academic Press, London.
- 148) N.WIBERG und G.HÜBLER, Z.Naturforsch. 32b,1003(1977).
- 149) P.MOOSER, H.NÖTH und W.TINHOF, Z.Naturforsch. 29b,166(1974).
- 150) W.TINHOF, Dissertation, Univ.München 1973.
- 151) H.NÖTH und B.WRACKMEYER, Chem.Ber. 106,1145(1973).
- 152) B.WRACKMEYER, Dissertation, Univ.München 1974.
- 153) W.SUNDERMEYER und W.VERBECK, Ger.Pat. 1.239.687(1967).
- 154) H.NÖTH und P.FRITZ, Z.Anorg.Allg.Chem. 322,304(1963).
- 155) P.I.PAETZOLD und W.HANSEN, Z.Anorg.Allg.Chem. 345,79(1956).
- 156) R.O.SAUER, J.Amer.Chem.Soc. 68,954(1946).
- 157) S.HASKMAN und C.A.BROWN, Inorg.Synth. 5,56(1957).
- 158) O.M.JÖRNE, Svensk,kem.Tidskr. 72,120(1950).
- 159) R.C.OSTHOFF und S.W.KANTOR, Inorg.Synth. 5,55(1957).
- 160) G.R.KRÜGER und H.NIEDERPRÜM, Inorg.Synth. 8,1S (1966).
- 161) U.WANNAGAT, E.BOGUSCH und P.GEYMEYER, Mh.Chem. 95,861(1964).
- 162) U.WANNAGAT und L.GERSCHLER, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 7,285(1971).
- 163) P.GEYMEYER und E.G.ROCHOW, Angew.Chem. 77,618(1965).
a) Analog 163); statt Me_2SiCl_2 wurde Me_2SiBr_2 eingesetzt.
- 164) J.R.BLACKBOROW und J.C.LOCKHART, J.Chem.Soc.(A), 816 (1969);
J.G.LOCKHART, J.Chem.Soc.(A), 809(1966); J.R.BLACKBOROW und
J.C.LOCKHART, Chem.Comm.,726(1968).
- 165) HOLLEMANN-WIBERG "Lehrbuch der Anorganischen Chemie" (1964).
- 166) G.HÜLLER "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungs-
werk zur 8.Auflage, Bd.44, Borverbindungen, Teil 13.
- 167) R.ULLMANN, Dissertation, Univ.München, 1974.

Lebenslauf

Kleomenis Barlos

Eltern Konstantin Barlos, Charikleia Barlos

15. 3.1949 geb. in Patras, Griechenland

Nov. 1955 Einschulung in die 3.Volksschule in Patras

Nov. 1961 Übertritt in das 3.Gymnasium in Patras

Juni 1967 Abitur

WS 67/68 Beginn des Chemie-Studiums an der Universität
München

Dez. 1970 Diplomchemiker-Vorprüfung

Juli 1973 Diplomchemiker-Hauptprüfung

 Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung
 von Prof.Dr.H.Nöth

seit

August 1974 Anfertigung der Doktorarbeit unter derselben
 Leitung

